

Série A N° 1146  
N° d'Ordre 2004

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. MARCEL BALLAY

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1<sup>re</sup> Thèse :

L'EFFET LUDWIG-SORET  
DANS LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

2<sup>e</sup> Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

1928, devant la Commission d'examen

MM. : J. PERRIN,  
JOB,  
M. GUICHARD,  
L. GUILLET.

*Président.*

*Examineurs.*



ÉDITIONS DE LA REVUE DE MÉTALLURGIE  
5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IX<sup>e</sup>)

1928



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. MARCEL BALLAY

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1<sup>re</sup> Thèse :

## L'EFFET LUDWIG-SORET DANS LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

2<sup>e</sup> Thèse :

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

19 JUN

1928, devant la Commission d'examen

MM. : J. PERRIN,

*Président.*

JOB,

M. GUICHARD,

*Examinateurs.*

L. GUILLET.



ÉDITIONS DE LA REVUE DE MÉTALLURGIE

5, CITÉ PIGALLE, PARIS (IX<sup>e</sup>)

1928

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.  
Doyens honoraires..... P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires .... }  
P. PUISEUX.  
V. BOUSSINESQ.  
A. JOANNIS.  
H. LE CHATELIER.  
H. LEBESGUE.  
A. FERNEBACH.  
A. LEDUC.

|                       |                                                       |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|
| EMILE PICARD.....     | Analyse supérieure et algèbre supérieure.             |
| G. KOENIGS.....       | Mécanique physique et expérimentale.                  |
| E. GOURSAT.....       | Calcul différentiel et calcul intégral.               |
| P. JANET.....         | Electrotechnique générale.                            |
| F. WALLERANT.....     | Minéralogie.                                          |
| H. ANDOYER.....       | Astronomie.                                           |
| P. PAINLEVÉ.....      | Mécanique analytique et mécanique céleste.            |
| Gabriel BERTRAND..... | Chimie biologique.                                    |
| Mme P. CURIE.....     | Physique générale et radioactivité.                   |
| M. CAULERY.....       | Zoologie (Evolution des êtres organisés).             |
| G. URBAIN.....        | Chimie minérale.                                      |
| Emile BOREL.....      | Calcul des probabilités et Physique mathématique.     |
| L. MARCHIS.....       | Aviation.                                             |
| Jean PERRIN.....      | Chimie physique.                                      |
| Rémy PERRIER.....     | Zoologie (Enseignement P.C.N.).                       |
| H. ABRAHAM.....       | Physique.                                             |
| M. MOLLIARD.....      | Physiologie végétale.                                 |
| E. CARTAN.....        | Géométrie supérieure.                                 |
| L. LAPICQUE.....      | Physiologie générale.                                 |
| E. VESSIOT.....       | Théorie des fonctions et théorie des transformations. |
| A. COTTON.....        | Physique générale.                                    |
| J. DRACH.....         | Application de l'analyse à la géométrie.              |
| Charles FABRY.....    | Physique.                                             |
| Charles PÉREZ.....    | Zoologie.                                             |
| Léon BERTRAND.....    | Géologie structurale et géologie appliquée.           |
| R. LESPIEAU.....      | Théories chimiques.                                   |
| E. RABAUD.....        | Biologie expérimentale.                               |
| P. PORTIER.....       | Physiologie comparée.                                 |
| E. BLAISE.....        | Chimie organique.                                     |
| P.-A. DANGEARD.....   | Botanique.                                            |
| Paul MONTEL.....      | Mécanique rationnelle.                                |
| P. WINTREBERT.....    | Anatomie et histologie comparées.                     |
| O. DUBOSCQ.....       | Biologie maritime.                                    |
| G. JULIA.....         | Mathématiques générales.                              |
| A. JOB.....           | Chimie générale.                                      |
| A. MAILHE.....        | Etude des combustibles.                               |
| L. LUTAUD.....        | Géographie physique et géologie dynamique.            |
| Eugène BLOCH.....     | Physique théorique et physique céleste.               |
| Henri VILLAT.....     | Mécanique des fluides et applications.                |
| Ch. JACOB.....        | Géologie.                                             |
| P. PASCAL.....        | Chimie appliquée.                                     |



|                     |                                  |
|---------------------|----------------------------------|
| E. HÉROUARD.....    | Zoologie.                        |
| E. PÉCHARD.....     | Chimie (Enseignement P.C.N.).    |
| V. AUGER.....       | Chimie analytique.               |
| M. GUICHARD.....    | Chimie minérale.                 |
| A. GUILLET.....     | Physique.                        |
| C. MAUGUIN.....     | Minéralogie.                     |
| L. BLARINGHEM.....  | Botanique.                       |
| A. MICHEL-LÉVY..... | Pétrographie.                    |
| A. DEREIMS.....     | Géologie.                        |
| R. DONGIER.....     | Physique du globe.               |
| A. DENJOY.....      | Calcul différentiel et intégral. |
| H. BÉNARD.....      | Physique (P.C.N.).               |

|                      |                                           |
|----------------------|-------------------------------------------|
| E. DARMOIS.....      | Physique.                                 |
| G. BRUHAT.....       | Physique.                                 |
| H. MOUTON.....       | Chimie physique.                          |
| L. JOLEAUD.....      | Paléontologie.                            |
| M. JAVILLIER.....    | Chimie biologique.                        |
| A. DUFOUR.....       | Physique (P.C.N.).                        |
| F. PICARD.....       | Zoologie (Evolution des êtres organisés). |
| ROBERT-LÉVY.....     | Zoologie.                                 |
| L. DUNOYER.....      | Optique appliquée.                        |
| A. GUILLIERMOND..... | Botanique (P.C.N.).                       |
| A. DEBIERNE.....     | Radioactivité.                            |

Secrétaire..... Daniel TOMBECK.

A MON MAITRE

Monsieur LÉON GUILLET

*Membre de l'Institut*



# TABLE DES MATIÈRES

|                                                                       | PAGES |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION .....                                                    | 7     |
| CHAPITRE I. — HISTORIQUE.....                                         | 8     |
| CHAPITRE II                                                           |       |
| RECHERCHES                                                            |       |
| EXPÉRIMENTALES.                                                       |       |
| A. — <i>Solutions liquides métalliques</i> .....                      | 11    |
| 1° <i>Dispositifs expérimentaux</i> .....                             | 11    |
| 2° <i>Alliages de plomb et d'étain</i> .....                          | 16    |
| a) <i>Expériences en tubes verticaux</i> .....                        | 17    |
| b) <i>Expériences en tubes horizontaux</i> .....                      | 21    |
| c) <i>L'effet Ludwig-Soret et les phénomènes de ségrégation</i> ..... | 24    |
| 3° <i>Alliages divers</i> .....                                       | 25    |
| a) <i>Alliages de cuivre et d'étain</i> .....                         | 25    |
| b) <i>Alliages de cadmium et d'étain</i> .....                        | 25    |
| c) <i>Alliages de zinc et d'étain</i> .....                           | 26    |
| B. — <i>Solutions solides métalliques</i> .....                       | 27    |
| a) <i>Alliages de plomb</i> .....                                     | 27    |
| b) <i>Platine à 10 % de rhodium</i> .....                             | 29    |
| c) <i>Bronze d'aluminium</i> .....                                    | 30    |
| CHAPITRE III. — RECHERCHES THÉORIQUES.....                            | 35    |
| <i>Comparaison des résultats expérimentaux et de la théorie</i> ..... | 41    |
| CHAPITRE IV. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.....                             | 46    |



# L'effet Ludwig-Soret dans les alliages métalliques

par M. MARCEL BALLAY



## DIVISIONS DU TRAVAIL

CHAPITRE I : HISTORIQUE.

CHAPITRE II : RECHERCHES EXPERIMENTALES.

A Solutions liquides métalliques.

1° Dispositifs expérimentaux;

2° Alliages de plomb et d'étain;

3° Alliages divers.

B Solutions solides métalliques.

CHAPITRE III : RECHERCHES THEORIQUES.

CHAPITRE IV : RESUME ET CONCLUSIONS.

## INTRODUCTION

L'effet Ludwig-Soret, c'est-à-dire les variations de concentrations qui se produisent dans les solutions inégalement chauffées, a été découvert en 1856, à Vienne, par Ludwig, puis retrouvé par Soret, à Genève, en 1879. Bien que signalé depuis plus d'un demi-siècle, il est relativement peu connu.

Quelques études ont été faites sur les solutions usuelles liquides à la température ordinaire, particulièrement sur les solutions aqueuses. Au premier rang de ces études, il convient de placer le très intéressant travail expérimental d'Eilert. Mais toutes les recherches avaient été faites jusqu'ici sur des solutions relativement diluées et on ne possédait aucune donnée sur l'effet Ludwig-Soret dans les alliages. Je me suis proposé d'explorer le champ tout entier d'un système de deux composants métalliques à l'état liquide. J'ai cherché aussi

à mettre en évidence l'effet d'un gradient de température sur des alliages à l'état solide.

D'autre part, il n'existait aucune explication théorique satisfaisante de l'effet Ludwig-Soret. La théorie établie par Van't Hoff en 1887 a été reconnue inexacte depuis longtemps. Il m'a donc paru intéressant de chercher dans quelles limites les lois de la thermodynamique pouvaient être appliquées à ce phénomène. Mes expériences sur les alliages ne se prétaient pas à la vérification de la théorie établie, car on possède trop peu de données sur les chaleurs de dilution et les tensions de vapeur des mélanges métalliques; les expériences d'Eilert ont donc été utilisées dans ce but. J'ai enfin cherché à établir une règle donnant le sens des variations de composition se produisant dans les solutions inégalement chauffées.

## CHAPITRE PREMIER

### HISTORIQUE.

En 1856, Ludwig présenta à l'Académie des Sciences de Vienne un mémoire dans lequel il signalait l'effet d'un chauffage inégal sur une solution de sulfate de soude. Il employait une sorte de tube en U dont une des branches était placée dans l'eau bouillante et l'autre dans de la glace fondante. La durée de l'expérience était de 8 jours et la solution primitive contenait 8,98 % de sulfate de soude anhydre. Dès le deuxième jour, il existait des cristaux du côté froid. Après 8 jours, la concentration en sulfate dans la partie chaude était 4,31 % et celle de la partie froide (soigneusement séparée des cristaux) 4,75 %.

En 1879, Soret publia dans les Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève (2) un mémoire : « Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes ». Soret s'était proposé de chercher si l'état d'équilibre final d'une solution était influencé par le fait que la température y variait d'un point à l'autre; à sa connaissance cette question n'avait pas encore été traitée. Il ignorait donc le travail de Ludwig.

Soret utilisait pour ses expériences des tubes de verre cylindriques de 30 centimètres de longueur et 2 centimètres de diamètre, chauffés à la partie supérieure par une chaudière dont la température était maintenue constante (78°) à l'aide d'un régulateur à gaz. La partie inférieure était maintenue à une température à peu près constante (15 à 18°) par un courant d'eau. Soret employa aussi des tubes en U. Il conclut :

« Mes résultats me paraissent donc assez concordants pour me permettre d'affirmer que les deux sels sur lesquels j'ai opéré (NO<sup>3</sup>K et Na Cl) tendent à se concentrer dans la partie froide aux dépens de la partie chaude et que cet effet augmente rapidement avec la concentration primitive. »

En 1881, Soret (3) rapporta dans les *Annales de Chimie et de Physique*, les résultats de nouvelles

expériences effectuées sur des solutions aqueuses de KCl, Na Cl et Li Cl. Ces expériences avaient été faites dans des tubes droits (1) chauffés 50 jours à 20° et 80°. Soret, qui n'était pas certain d'avoir obtenu l'équilibre au bout de ce temps tirait les conclusions suivantes :

« 1° Pour tous les sels étudiés, savoir : NO<sup>3</sup>K, KCl, Na Cl et Li Cl, la concentration de la partie chauffée diminue, tandis que celle de la partie froide augmente.

2° La différence qui s'établit croît avec la concentration primitive du liquide.

3° Dans la série des chlorures alcalins, la différence est d'autant plus grande pour une même concentration absolue que le poids moléculaire du sel est plus élevé.

4° Les chiffres obtenus pour Na Cl et KCl sembleraient indiquer que pour un même sel la différence croît à peu près proportionnellement à la concentration primitive. »

De plus, dans ce mémoire, figurent des résultats obtenus sur une solution de SO<sup>4</sup>Cu, résultats utilisés par Van't Hoff pour l'établissement de sa théorie du phénomène.

En 1887, Van't Hoff (2), établissant une analogie entre les gaz et les solutions, admit que, dans ces dernières, on peut poser comme principe l'égalité de la pression osmotique en tous les points, de même qu'il est admis que dans un gaz la pression est constante dans toute la masse. Il s'ensuit que, dans les solutions, les concentrations des diverses parties, à l'équilibre, seraient inversement proportionnelles aux températures absolues de ces parties.

En effet, suivant les notations habituelles :

$$p = RT_1 c_1 = RT_2 c_2$$

donc

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

Van't Hoff, s'appuyant sur les expériences de Soret mentionnées plus haut (solution de SO<sup>4</sup>Cu), constata qu'il y a accord entre l'expérience et la théorie, non seulement qualitativement, mais aussi quantitativement.

(1) Soret avait abandonné l'emploi de tubes en U qui lui donnaient des résultats trop irréguliers.

(2) Van't Hoff. Die Rolle des osmotischen Druckes in der analogie zwischen Lösungen und Gasen. Zeit. für phys. Chemie, I, 1887, p. 487.

(1) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Vienne, 20 (1856), 539.

(2) Archives des Sciences Physiques et Naturelles, troisième période, tome 2 (1879).

(3) Annales de Chimie et de Physique, 22 (1881), cinquième série, page 293.

En 1894, Arrhenius (1) fit observer que si les résultats obtenus par Soret pour les solutions de  $\text{SO}^4\text{Cu}$  justifiaient la théorie de Van't Hoff, il n'en était pas de même pour les solutions de  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na Cl}$  et  $\text{Li Cl}$ . Au lieu du rapport  $\frac{353}{293} = 1,205$  des températures absolues, ces solutions avaient donné respectivement 1,069, 1,054 et 1,006.

Arrhénius fit de nouvelles expériences dans des tubes de 15 centimètres de longueur portés à 27 et 67° C.

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{273 + 67}{273 + 27} = 1,133$$

Voici quelques-uns des résultats qu'il obtint :

|                        |        |          |                                 |
|------------------------|--------|----------|---------------------------------|
| Na OH                  | 0,02 N | 89 jours | $\frac{C_{27}}{C_{67}} = 1,087$ |
| —                      | 0,1 N  | 58 jours | 1,112                           |
| —                      | 0,1 N  | 89 —     | 1,123                           |
| —                      | 1 N    | 89 —     | 1,167                           |
| HCl                    | 0,02 N | 90 —     | 1,105                           |
| —                      | 1 N    | 90 —     | 1,008                           |
| $\text{SO}^4\text{Cu}$ | 0,1 N  | 90 —     | 1,088                           |
| —                      | 1 N    | 90 —     | 1,456                           |
| Na Cl                  | 1 N    | 90 —     | 1,049                           |

Arrhénius fit observer que  $\frac{C_{27}}{C_{67}}$  augmentait avec la concentration et que la plupart des valeurs obtenues différaient de 1,133 qu'indique la théorie de Van't Hoff.

En 1898, Abegg (2) décrit un appareil de démonstration permettant de mettre rapidement en évidence l'effet Ludwig-Soret. Le récipient soumis au gradient de température contenait une solution saline saturée à la température la plus basse du système  $t$ . Le phénomène se traduisait donc par l'apparition de cristaux dans la partie froide puisqu'il y avait tendance à la concentration de cette partie. La solution saturée de  $\text{Na Cl}$  convient bien dans l'intervalle 100-9°; il apparaît des cristaux en 3/4 d'heure. La forme de l'appareil se prêtait à une manifestation rapide de l'hétérogénéité, car la chute de température s'effectuait sur une faible longueur et d'autre part le volume de la partie froide était petit par rapport au volume de la partie chaude.

Abegg exposait aussi dans ce mémoire pourquoi, à son avis, la théorie de Van't Hoff est inexacte :

1° Les propriétés diélectriques peuvent varier

(1) Svante Arrhénius. Ofversigt af Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1894, n° 2, 61-66.

Extrait par Abegg dans Zeit für phys. Chemie, 26, 1898, p. 187.

(2) Richard Abegg. Ein einfacher Versuch zur Demonstration des Ludwigschen Phänomens. Zeit. für Phys. Chemie, 1898, 26, p. 161.

beaucoup avec la température, ce qui agit certainement sur la répartition dans les deux cas;

2° Le solvant diffère à chaud de ce qu'il était à froid, ce qui influe sur le coefficient de partage.

Il s'ensuit que d'autres forces se superposent à la pression osmotique.

En 1914, Wessels (1) publia quelques résultats d'essais effectués sur des corps solides : Silice hydratée contenant plus ou moins d'eau, dissolution de benzol dans le caoutchouc, verres à l'acide bori-

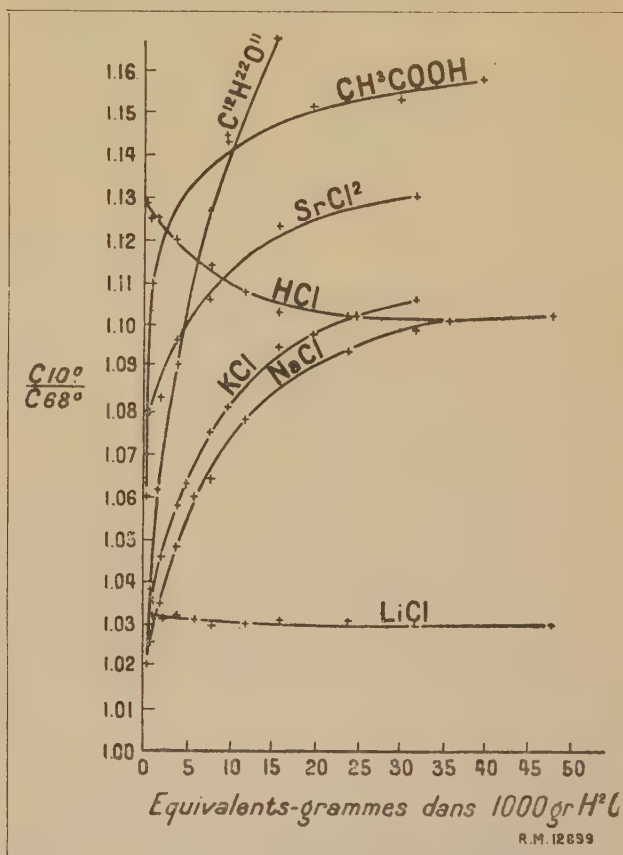


Fig. 1. — Rapport des concentrations des parties chaude et froide pour différentes solutions soumises au gradient 10°-68° (Eilert).

que, verres siliceux et mélanges de dibenzyle et d'azobenzol. Dans le cas, très spécial d'ailleurs, de la silice hydratée imbibée d'eau, la proportion d'eau est plus élevée dans la partie froide et il semble que l'équilibre soit obtenu pour l'égalité des tensions de vapeur aux divers points. Pour toutes les autres solutions solides il paraît y avoir eu migration de matière dans un sens ou dans l'autre.

(1) Wessels. Ueber Thermolyse. Das Ludwig-Soretsche Phänomen in festen Körpern. Zeit. für Phys. Chemie, 87, 1914, p. 215.

Pour les verres les différences de composition ont été décelées par des différences de coloration du barreau chauffé. Il en fut de même pour le mélange de dibenzyle (incolore) et d'azobenzol (rouge).

En 1914 également, Eilert (1) étudia l'effet Ludwig-Soret sur des solutions de différents sels dans l'eau, l'acétone et aussi sur des mélanges de liquides, en particulier des solutions d'acide acétique dans l'eau et dans le nitrobenzène. A l'aide d'un appareil très ingénieux, dont le principe avait été proposé par Tammann, Eilert obtenait l'état stationnaire au bout de 18 heures. La figure 1 représente les résultats obtenus sur quelques solutions aqueuses (températures extrêmes : 10 et 68°). En abscisses sont portées les concentrations, en ordonnées les rapports des concentrations des parties chaude et froide de la solution quand l'état stationnaire est atteint.

Voici les principales conclusions de cet important travail :

a) Les rapports des concentrations finales dépendent :

- 1° De la concentration primitive;
- 2° De la nature de l'élément dissous;
- 3° De la nature du solvant;
- 4° De la grandeur de la différence des températures des régions chaude et froide.

b) Le rapport des concentrations des régions chaude et froide, augmente, dans la plupart des cas, avec la concentration primitive. Il tend vers 1 quand la concentration tend vers 0. Ce fait est très important puisqu'il condamne la théorie de Van't Hoff d'après laquelle le rapport des concentrations devrait être égal au rapport des températures absolues.

Toutefois, le rapport des concentrations peut diminuer quand la concentration croît (solution aqueuse d'acide chlorhydrique) ou être à peu près indépendant de la concentration comme dans les solutions aqueuses de Li Cl.

c) Le rapport des concentrations augmente en général avec la différence des températures des

régions chaude et froide. Le contraire se produit pour les solutions d'acide acétique dans le nitrobenzène.

d) Pour les solutions de Li Cl, Na Cl, K Cl et Sr Cl<sup>2</sup> dans l'eau, le rapport des concentrations est d'autant plus grand que le poids moléculaire de l'élément dissous est plus élevé.

En 1925, Benedicks (1) a attiré l'attention sur l'influence possible de l'effet Ludwig-Soret dans les alliages. Il attribue à ce phénomène une grande importance pour l'explication de la ségrégation. En particulier, la teneur en carbone élevée que l'on trouve quelquefois à la partie inférieure des lingots d'acier n'aurait pas d'autre cause.

Bénédicts rattache l'effet Ludwig-Soret au « principe de la paroi chaude ». Il suggère d'autre part, que le sens de l'effet pourrait être influencé par la gravité. Nous reviendrons plus loin longuement sur ces deux points.

En 1926, Smith dans un mémoire présenté au meeting de février de l'Institute of Mining and Metallurgical Eng., attribue à l'effet Ludwig-Soret le phénomène connu sous le nom de ségrégation inversée. Pour l'auteur, le constituant qui se porte vers la partie froide est celui, qui, ajouté au mélange considéré, abaisse son point de fusion (autrement dit, le corps dissous).

En 1926 Eastman (2), au cours d'une étude théorique sur les systèmes non-isothermes, a envisagé l'application des lois de la thermodynamique à l'effet Ludwig-Soret. Il estime que les formules établies ne peuvent se prêter au calcul. Nous discuterons longuement plus loin cette opinion.

En 1926, également, Chipman (3) a rapporté les expériences qu'il a effectuées sur diverses solutions. Cet auteur décelait les variations de concentration par des mesures de conductibilité, méthode qui se prête à une étude continue du phénomène. Les températures adoptées étaient 20 et 30°.

(1) Transactions of the American Institute of Mining and Metallurg. Eng., avril 1925.

(2) Eastman. The Journ. of the American Chemical Society, t. 48, 1926, p. 2577.

(3) Chipman. The Journ. of the American Chemical Society, t. 48, 1926, p. 1482.

(1) Eilert. Das Ludwig-Soretsche Phänomen. Zeit. für anorganische Chemie, 88, 1914, p. 1 à 37.

## CHAPITRE II

### RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

#### A. — SOLUTIONS LIQUIDES MÉTALLIQUES.

##### 1° Dispositifs expérimentaux

L'alliage soumis à l'expérience était contenu dans un tube de silice fondue dont chaque extrémité était portée à une température différente. Les deux températures étaient maintenues aussi constantes

ment élevées (jusqu'à 800-900°), il importait d'éviter toute variation de composition du fait d'une action chimique (oxydation) ou physique (volatilisation) différente du phénomène étudié. Les tubes de silice étaient donc fermés au chalumeau après remplissage.

2° Il importait de déterminer exactement les compositions des parties de l'alliage portées aux températures extrêmes. Le prélèvement de l'alliage

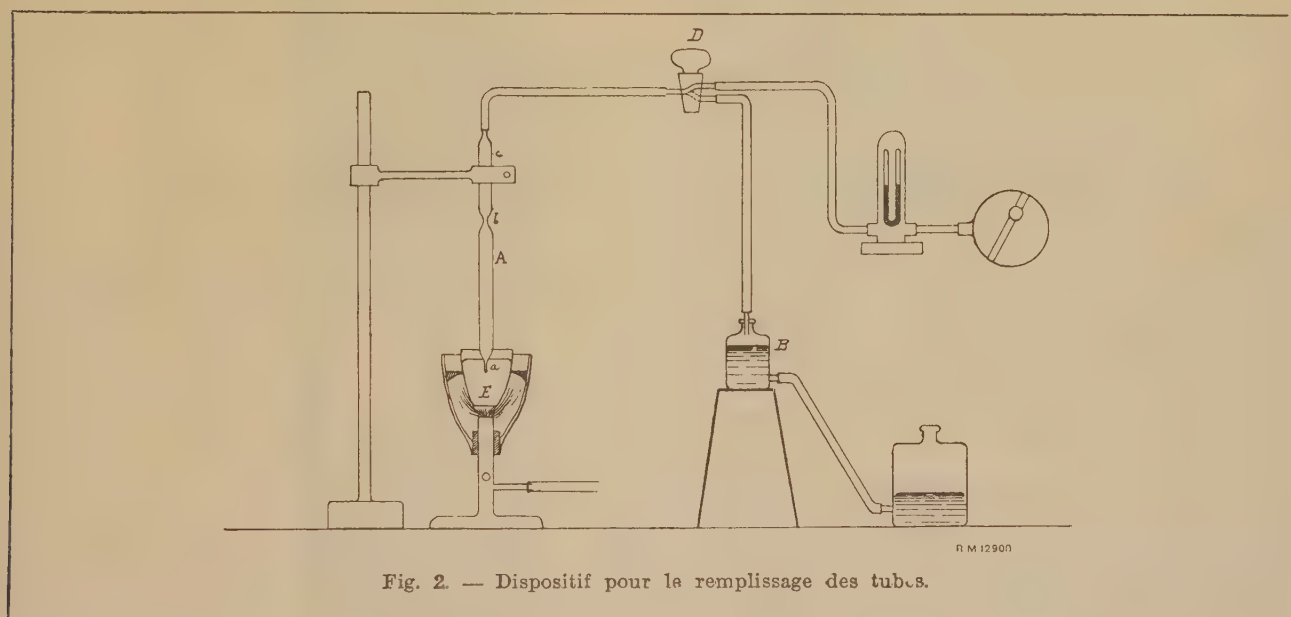


Fig. 2. — Dispositif pour le remplissage des tubes.

que possible pendant toute la durée de l'expérience. Les essais étaient faits : soit en tube vertical, l'extrémité la plus chaude en haut pour éviter les courants de convection dans l'alliage, soit en tube horizontal dont la forme spéciale sera décrite plus loin. Pour les expériences de cette série, les températures étaient toujours telles que l'alliage soit entièrement liquide.

J'ai cherché à réaliser les trois conditions suivantes qui me paraissaient nécessaires pour obtenir des résultats corrects :

1° Les expériences étant de longue durée (jusqu'à un mois) et faites à des températures relative-

liquide aux deux extrémités du tube n'a pas paru pouvoir être effectué pratiquement. J'ai cherché à fixer l'état obtenu en fin d'expérience par un refroidissement très rapide de l'alliage. Après refroidissement, le tube de silice était brisé et des prélèvements de matière pour l'analyse étaient effectués.

3° Les alliages ayant une conductibilité thermique élevée, la température de l'alliage ne pouvait être égale à celle du four qu'en employant des tubes relativement longs par rapport à leur diamètre. Les tubes employés avaient de 8 à 9 millimètres de diamètre intérieur et 160 millimètres de longueur dans le dispositif vertical.

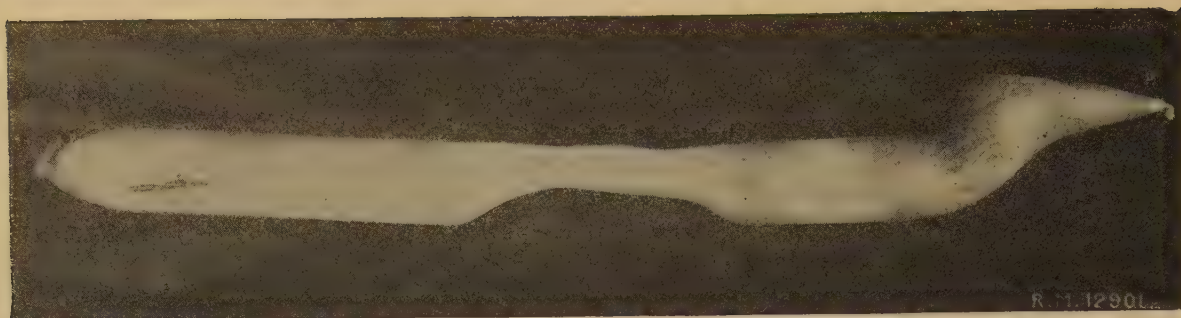


Fig. 3. — Photographie d'un tube rétreint pour expérience en dispositif horizontal.

### Préparation et remplissage des tubes

*Tubes verticaux :* — Le tube A était travaillé au chalumeau comme il est indiqué sur la figure 2 : une partie semi-capillaire a et un rétrécissement b. Le tube pouvait être relié par un robinet à trois voies D, soit à un aspirateur à mercure B permettant de créer une dépression de quelques décimètres de mercure, soit à une pompe à palettes donnant un vide de 1 dixième de millimètre de mercure. Le tube était descendu dans l'alliage fondu E et ce dernier aspiré à l'aide de l'aspirateur B. Pendant cette opération, le tube était chauffé par un brûleur à gaz pour éviter la solidification de l'alliage au contact du tube froid. Quand le tube était rempli jusqu'à quelques millimètres au dessous du rétrécissement b, il était soulevé et la pointe a fermée au chalumeau. Tout en continuant de chauffer le tube, le vide était fait en manœuvrant le robinet à 3 voies, puis on fermait au chalumeau le rétrécissement b et séparait le tube de son appendice c.

Pour quelques expériences portant sur des alliages de plomb et d'étain peu oxydables, j'ai opéré plus simplement en versant l'alliage fondu dans un tube fermé à une extrémité. Ce tube, rempli jusqu'à 15 millimètres du bord, était ensuite fermé au chalumeau. En opérant avec précaution, la fermeture du tube était effectuée sans aucune oxydation de l'alliage, ce que j'ai vérifié en brisant quelques tubes aussitôt après remplissage.

*Tubes horizontaux.* — Ces tubes (fig. 3) présentaient un rétrécissement dans leur partie médiane pour éviter le mélange des deux portions portées à des températures différentes. De plus, une extrémité était surélevée. Cette partie surélevée portée à la température la plus haute, était partiellement vide de façon à permettre la dilatation de l'alliage sans crainte de rupture. Le remplissage s'effectuait par aspiration de l'alliage fondu de la même manière que pour les tubes destinés à être chauffés verticalement.

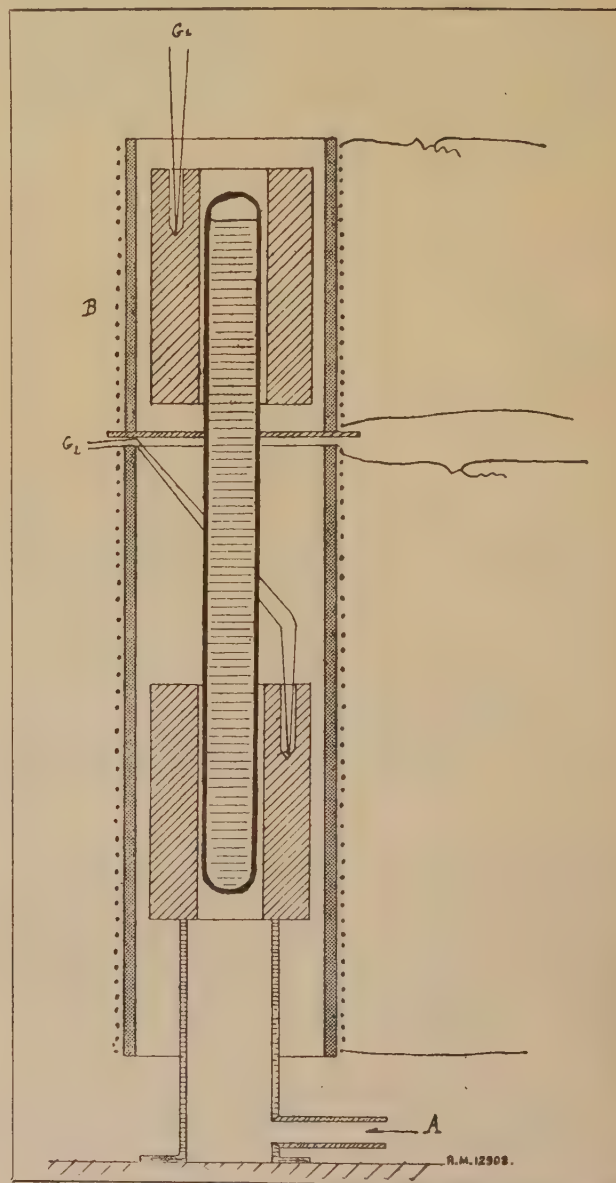


Fig. 4. — Appareil pour le chauffage électrique des tubes verticaux.

Dans tous les cas (tube horizontal ou tube vertical), après fermeture du tube, celui-ci était réchauffé pour fondre l'alliage et renversé trois ou quatre fois pour rendre le contenu bien homogène.

### Appareils de chauffage.

*Chauffage électrique pour essais préliminaires de courte durée (une dizaine d'heures).* Pour les premiers essais destinés à fixer l'ordre de grandeur des variations de composition, j'ai utilisé les systèmes

En fin d'expérience, le refroidissement était assuré de la manière suivante :

a) Dispositif vertical : le courant de chauffage étant coupé, on faisait arriver par la tubulure inférieure A (fig. 4) un courant rapide d'air comprimé. Le four supérieur B était enlevé et le tube de silice contenant l'alliage arrosé d'eau à l'aide d'une pissette.

b) Dispositif horizontal : avec ce dispositif la vitesse de refroidissement avait une importance

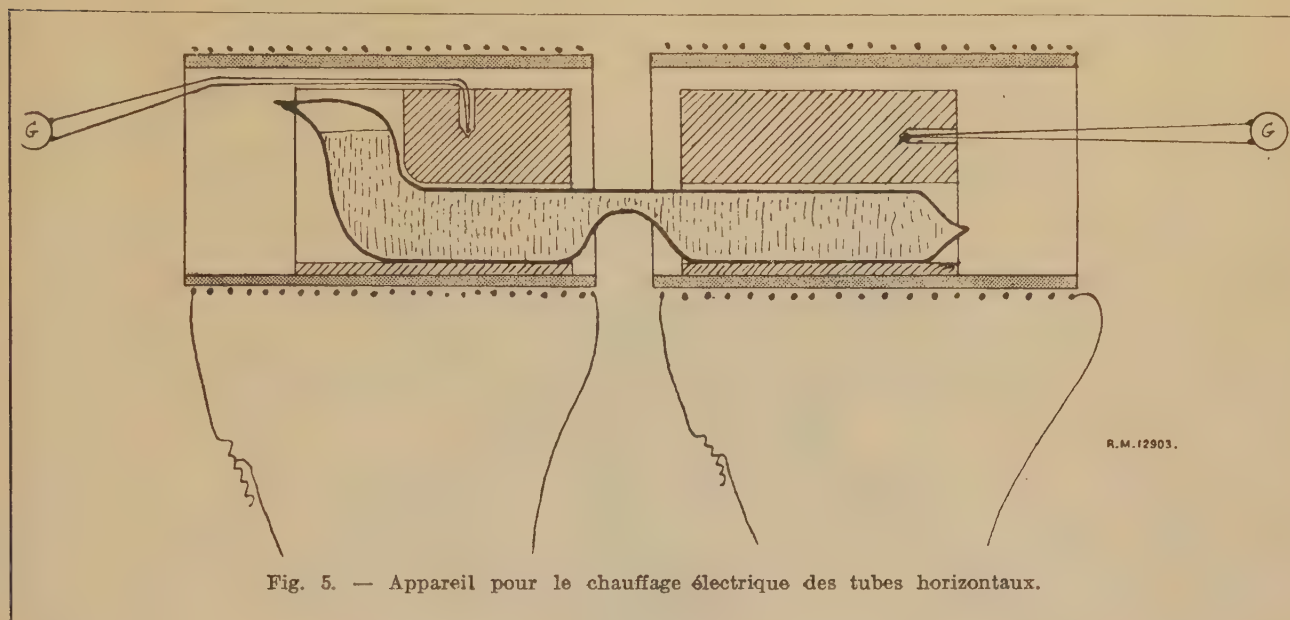


Fig. 5. — Appareil pour le chauffage électrique des tubes horizontaux.

de deux fours électriques représentés par les figures 4 (tube vertical) et 5 (tube horizontal).

Chaque extrémité du tube était logée dans un bloc de nickel destiné à régulariser la température.

Les blocs de nickel étaient placés chacun dans un petit four électrique à enroulement de platine ou d'alliage nickel chrome, à réglage indépendant. Chaque bloc de nickel portait un petit trou dans lequel se plaçait un couple thermo-électrique platine-platine à 10 % de rhodium, relié à un millivoltmètre. Tous les couples thermo-électriques utilisés furent étalonnés à l'aide des points fixes :

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| Ebullition de l'eau.....          | 100° |
| Ebullition de la naphthaline....  | 218° |
| Solidification de l'antimoine.... | 631° |
| Solidification de l'argent.....   | 962° |

moindre, le mélange des deux parties portées à des températures différentes étant rendu plus difficile par le rétrécissement du tube. L'expérience étant terminée, on envoyait un courant d'air comprimé à chaque extrémité du tube et entre les deux fours à l'aplomb de la partie rétreinte.

*Chauffages prolongés de tubes verticaux.* — L'appareil construit, chauffé au gaz de ville, permettait le chauffage simultané de quatre tubes (deux tubes seulement A et B sont représentés sur la fig. 6). La partie inférieure des tubes était placée dans une étuve à 4 trous C contenant du mercure porté à l'ébullition. La vapeur de mercure était condensée dans un serpentin D refroidi à l'air. La température de la partie inférieure était donc toujours de 360°. La partie supérieure des tubes s'engageait dans un bloc de nickel E chauffé par 4 gros brûleurs à gaz

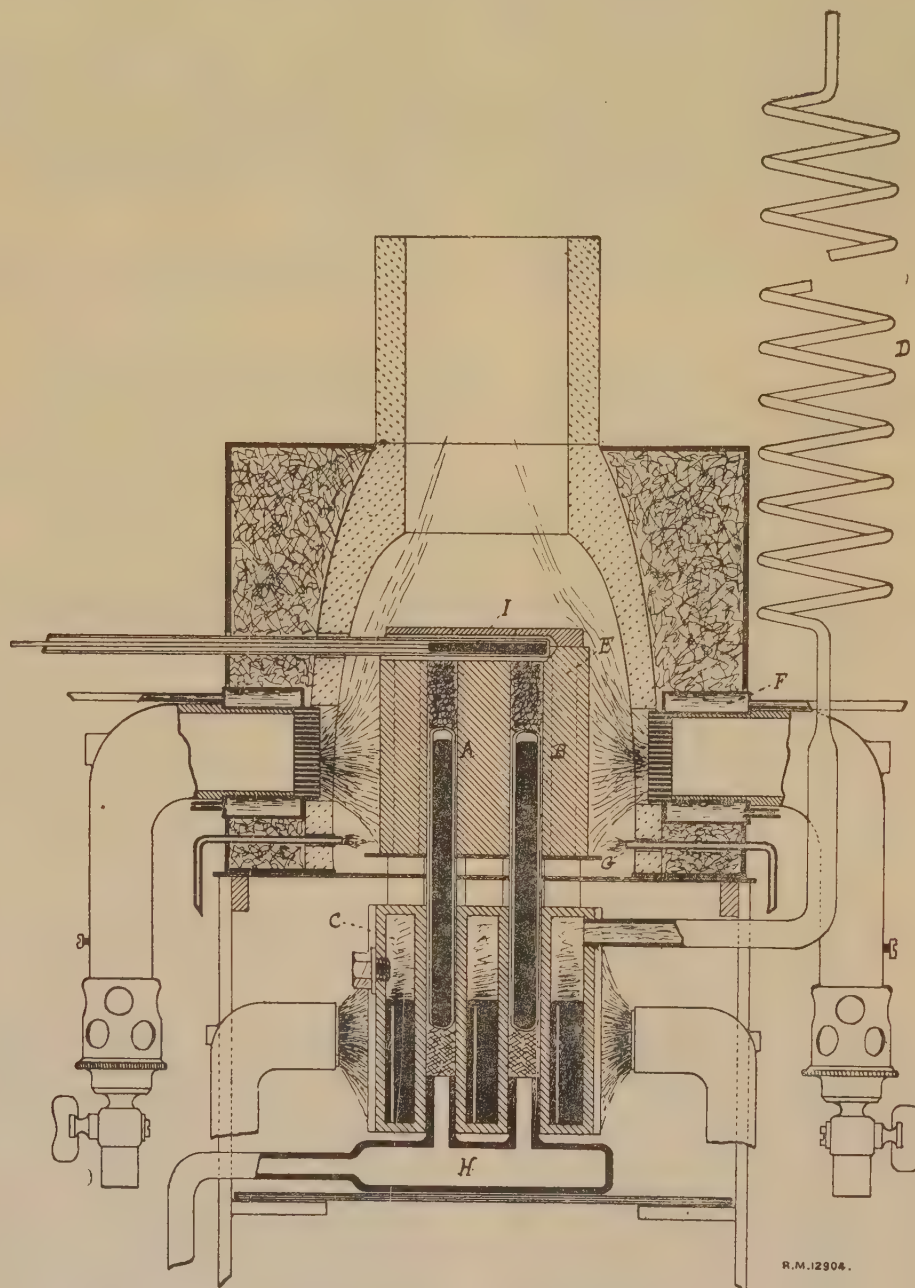
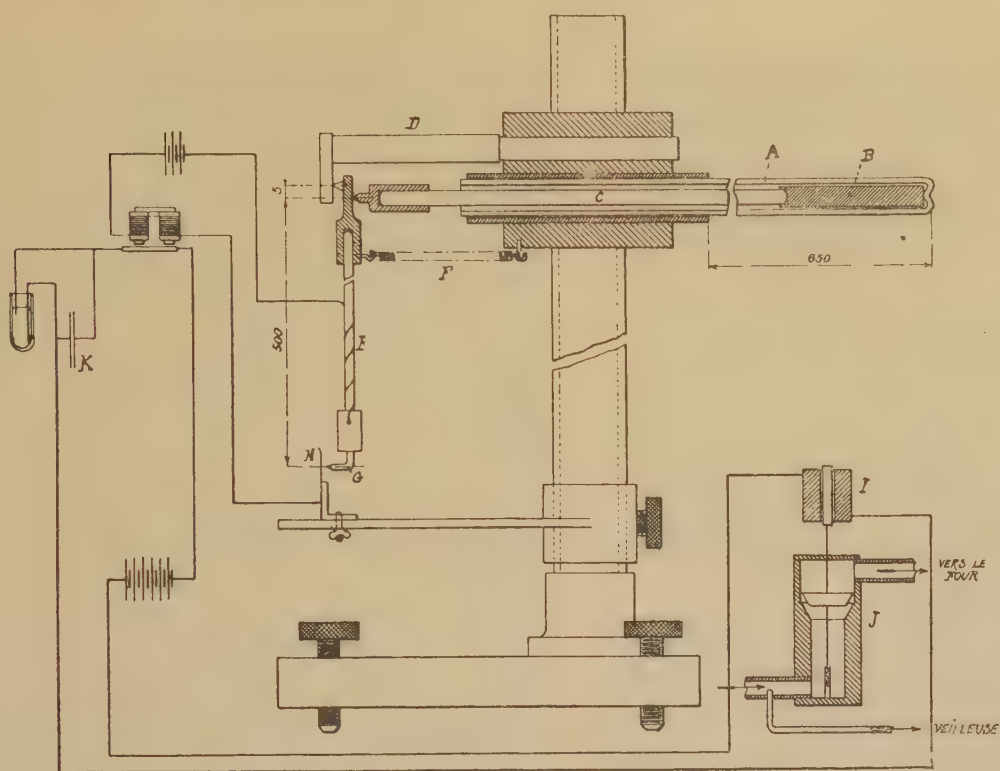


Fig. 6. — Appareil pour le chauffage de longue durée des tubes verticaux

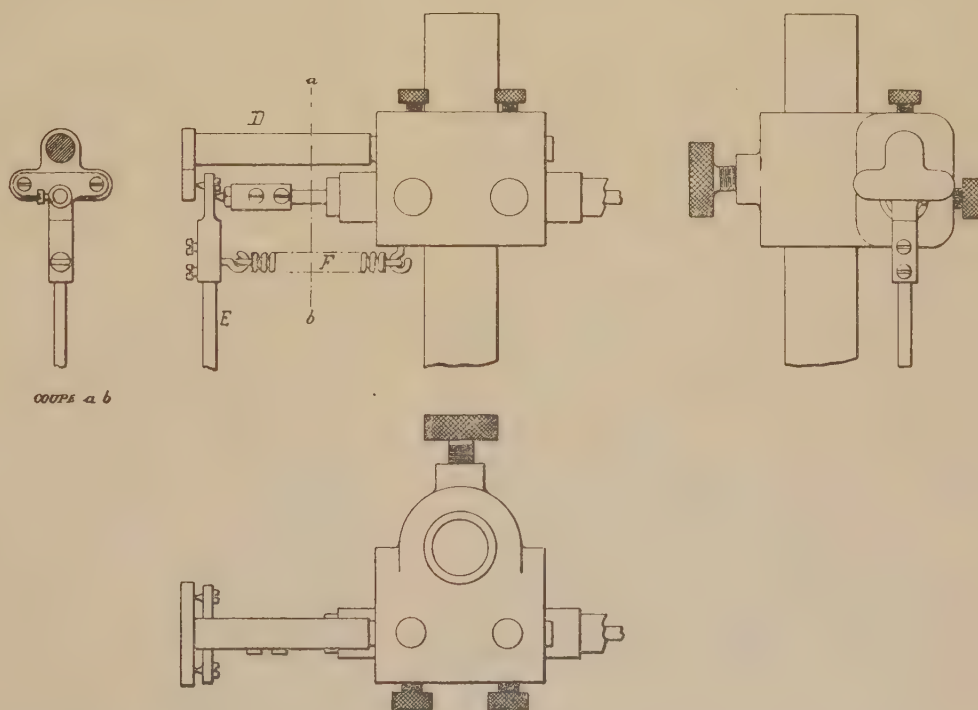
Méker. La température de ce bloc, mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique, était maintenue constante à la valeur désirée à l'aide d'un régulateur de température I décrit plus loin. Ce régulateur fonctionnant par allumage et extinction totale

des brûleurs, ceux-ci étaient entourés d'un dispositif à circulation d'eau F pour éviter l'échauffement des grilles pendant l'extinction, échauffement causant l'allumage à l'injecteur dès que le gaz était envoyé à nouveau. Des veilleuses G assuraient l'al-



R.M.12905.

Fig. 8.  
Détail  
du  
montage  
du  
levier  
amplificateur.



R.M.12906.

lumage. Pour les chauffages à 700 et 800°, le refroidissement des têtes de brûleur par un courant d'eau ne suffisait pas pour éviter l'allumage à l'injecteur. Cet inconvénient n'a pu être évité qu'en introduisant deux disques de toile métallique derrière la grille du brûleur. Les toiles métalliques n'agissaient efficacement que si elles touchaient en tous points la paroi du brûleur.

Le refroidissement rapide des tubes en fin d'opération était assuré comme suit : les tubes reposaient par l'intermédiaire d'un tortillon de toile métallique sur une boîte à vent H dans laquelle pouvait être envoyé de l'air comprimé. De plus, le bloc de nickel E couissant sur deux colonnes fixées à l'étuve C pouvait être éclipsé rapidement, après enlèvement de la carcasse du four. A ce moment, la partie supérieure des tubes était refroidie par aspersion d'eau alors que la partie inférieure était refroidie à l'air comprimé.

*Régulateur de température.* — Après quelques essais de régulation à l'aide de galvanomètre et de couple thermo-électrique, je me suis arrêté à l'emploi d'un régulateur par dilatation, très robuste, fidèle, et de construction très simple.

Le pyros a été choisi comme élément dilatable. Cet alliage de nickel contenant environ 8 % de chrome, 4 % de tungstène, 3 % de manganèse, 3 % de fer, a été conçu et étudié par M. P. Chevenard (1). On sait que cet alliage présente les avantages suivants : rigidité jusqu'à 1100°, peu oxydable, capable de supporter 1.000 chauffages entre 1000 et 1100° avant d'être hors d'usage, dilatation réversible et stable. Sa dilatabilité croît régulièrement de  $12,6 \cdot 10^{-6}$  à  $21,2 \cdot 10^{-6}$  entre 0 et 1000°. Son coefficient de dilatation moyen entre 0 et 800°  $\alpha_m = 16,33 \cdot 10^{-6}$ .

L'appareil construit (figures 7 et 8) comprend un barreau cylindrique de pyros B de 6 millimètres de diamètre et 60 millimètres de longueur dont la dilatation est transmise par une tige de silice C à un levier amplificateur. Le barreau de pyros est contenu dans une canne de silice fondue A. Pour réduire les frottements au minimum, une extrémité de la tige de silice C est logée dans une cavité du barreau de pyros; l'autre extrémité est munie d'une pointe d'acier trempé qui se place dans un coup de pointeau pratiqué sur le levier amplificateur. De cette manière, la tige de transmission ne porte pas sur la canne de silice et son rappel au refroidissement peut être assuré par un ressort relativement faible.

(1) Recherches expérimentales sur les alliages de fer, de nickel et de chrome. Tome XVII des Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures.

Le détail du levier amplificateur est donné dans la figure 8. La pièce D est en invar afin que sa dilatation n'influe pas sur les indications de l'appareil. Le bras du levier E est constitué d'un tube de silice fondue de 5 millimètres de diamètre extérieur qui possède une rigidité suffisante et un poids très faible. A l'extrémité du bras est fixée une petite pièce d'acier sur laquelle est soudé un fil de platine G. Un ressort de rappel F assure la liaison entre le levier et le barreau de pyros.

L'ensemble peut coulisser sur un tube vertical porté par une plateforme munie de 3 vis calantes, ce qui permet de donner à la canne la position voulue.

Un contact en platine H dont la position peut varier à volonté, est rencontré par la touche G quand la température du barreau de pyros atteint une valeur convenable. Ce contact actionne un relai qui coupe, dans un godet de mercure, le courant d'une batterie d'accumulateurs agissant sur un électro-suceur I. Un condensateur K atténue l'étincelle de rupture. Le noyau de l'électro retombe et ferme une soupape J commandant la conduite de gaz alimentant le four. Quand la température s'abaisse, le circuit du relai est coupé, la batterie d'accumulateurs actionne l'électro-suceur, la soupape se lève et le gaz envoyé à nouveau au four est allumé par une veilleuse branchée sur la conduite de gaz, avant la soupape.

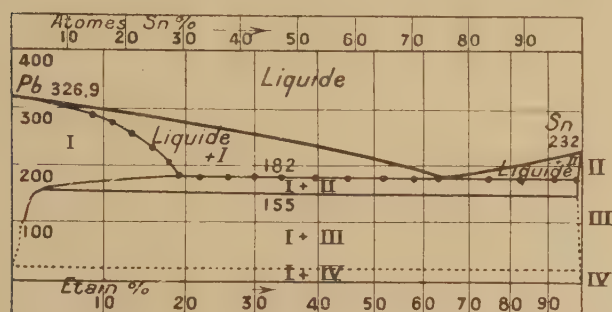
Le levier amplificateur donne une amplification de 130 environ. Le contact G se déplace de 85 millimètres entre 0° et 800°. A 800°, une variation de température de 10° correspond à un déplacement du contact d'environ 1,3 millimètre. A cette température, les variations permises par le régulateur sont de  $\pm 7$  à 8°.

*Chauffages prolongés en tubes horizontaux.* — Le dispositif était semblable à celui de la figure 5, mais les deux blocs disposés sur une grille à analyse étaient chauffés par des brûleurs à gaz alimentés par un régulateur de pression. La température la plus élevée était obtenue par deux brûleurs Méker, la température inférieure par un petit brûleur Bunsen. Entre les deux blocs, était interposé un écran de carton d'amiante. Le régulateur de pression de gaz permettait de maintenir constante la température à moins de 10° près. Le refroidissement du tube était effectué de la même façon que lors du chauffage à l'aide de fours électriques.

## 2° Etude des alliages de plomb et d'étain.

Ces alliages, dont le diagramme d'équilibre thermique est donné figure 9, ont été choisis d'une part

à cause de leur point de fusion relativement bas et d'autre part en raison de la forme simple de leur liquidus : deux branches se coupant en un point eutectique. Ces alliages ont été obtenus à partir de plomb contenant 0,32 % d'impuretés et d'étain contenant 0,63 % d'impuretés dont 0,30 de plomb.



R. M. 12907

Fig. 9. — Diagramme d'équilibre thermique des alliages plomb-étain.

### Essais en tubes verticaux.

Dans une première série d'essais préliminaires, comportant des chauffages de courte durée, une dizaine d'heures, j'ai cherché à déterminer l'ordre de grandeur des variations de compositions apportées par un chauffage inégal. Les résultats de cette première série d'essais figurent dans les tableaux suivant. T et t représentent les températures des deux extrémités des tubes.

L'effet Ludwig-Soret est donc très net pour ces alliages. J'ai alors cherché à déterminer les concentrations à l'état stationnaire, pour toute une gamme d'alliages et pour différentes températures. Deuxième série d'essais Gradient 600°-360°.

a) Températures extrêmes : T = 600° et t = 360°

| Repères<br>des<br>expé-<br>riences | Durée<br>du chauffage | Pb o/o                            |                                   | Excès de teneur<br>en Pb de la partie<br>à t sur la<br>partie à T |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                                    |                       | Extré-<br>mité<br>chauffée<br>à T | Extré-<br>mité<br>chauffée<br>à t |                                                                   |
| Alliage: Pb o/o = 10               |                       |                                   |                                   |                                                                   |
| G 7                                | 150 heures            | 9,54                              | 11,02                             | + 1,48                                                            |
| G 8                                | 250 —                 | 9,95                              | 10,61                             | + 0,66                                                            |
| Alliage Pb o/o = 36                |                       |                                   |                                   |                                                                   |
| B 13                               | 42 heures             | 35,24                             | 36,89                             | + 1,65                                                            |
| B 12                               | 150 —                 | 33,15                             | 38,67                             | + 5,52                                                            |
| B 14                               | 248 — 30              | 33,55                             | 38,59                             | + 5,04                                                            |
| Alliage: Pb o/o = 64               |                       |                                   |                                   |                                                                   |
| P 4                                | 50 heures             | 63,39                             | 66,28                             | + 2,89                                                            |
| P 3                                | 150 —                 | 62,82                             | 66,41                             | + 3,59                                                            |
| P 5                                | 250 —                 | 63,43                             | 67,32                             | + 3,89                                                            |
| Alliage: Pb o/o = 90               |                       |                                   |                                   |                                                                   |
| F 7                                | 150 heures            | 88,59*                            | 89,39                             | + 0,80                                                            |
| F 8                                | 250 —                 | 90,27                             | 90,79                             | + 0,52                                                            |

| Repères des<br>Expériences                 | T   | t   | Durée du chauffage | Pb o/o (1)                |                           | Excès de teneur en Pb<br>de la partie à t<br>sur la partie à T |
|--------------------------------------------|-----|-----|--------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------|
|                                            |     |     |                    | Extrémité<br>chauffée à T | Extrémité<br>chauffée à t |                                                                |
| Alliage : Pb = 10 Sn = 90                  |     |     |                    |                           |                           |                                                                |
| G I                                        | 900 | 350 | 10 heures 30       | 9,53                      | 10,64                     | + 1,11                                                         |
| Alliage : Pb = 36 o/o environ (eutectique) |     |     |                    |                           |                           |                                                                |
| B 4                                        | 900 | 200 | 11 heures          | 37,12                     | 38,39                     | + 1,27                                                         |
| B 7                                        | 900 | 200 | 11 heures          | 35,56                     | 36,84                     | + 1,26                                                         |
| Alliage : Pb = 90 Sn = 10                  |     |     |                    |                           |                           |                                                                |
| F I                                        | 900 | 350 | 10 heures          | 89,90                     | 90,19                     | + 0,29                                                         |

(1) Pour tous les alliages de plomb et d'étain, la composition a été déterminée par dosage électrolytique du plomb à l'état de PbO<sub>2</sub> en présence de nitrate de cuivre suivant la méthode préconisée par Hollard et Bertiaux (Analyse des métaux par électrolyse, 1909, Dunod et Pinat, éditeurs). La détermination a toujours été faite en deux opérations : après une première électrolyse, le dépôt était séché à 200° et pesé. Le liquide électrolyté était agité de manière à mettre en suspension l'acide métastannique. On laissait alors l'oxyde d'étain se rassembler au fond du vase et on électrolysait à nouveau sur une nouvelle toile. Cette manière d'opérer est nécessaire car l'oxyde d'étain retient des quantités notables de plomb.

L'état stationnaire est atteint après 150 heures de chauffage comme le montrent nettement les chiffres relatifs aux alliages à 36 et 64 % de plomb. Pour les alliages à 10 et 90 % de plomb, les valeurs trouvées sont assez irrégulières et les diffé-

b) Températures extrêmes :  $T = 700^\circ$  et  $t = 360^\circ$

| Repères<br>des<br>expé-<br>riences | Durée<br>du chauffage | Pb o/o                            |                                          | Excès de teneur<br>en Pb de la partie<br>à <i>t</i> sur la<br>partie à T |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
|                                    |                       | Extré-<br>mité<br>chauffée<br>à T | Extré-<br>mité<br>chauffée<br>à <i>t</i> |                                                                          |
| Alliage : Pb o/o = 10              |                       |                                   |                                          |                                                                          |
| G 10                               | 100 heures            | 9,70                              | 10,68                                    | + 0,98                                                                   |
| G 12                               | 250 —                 | 9,45                              | 10,34                                    | + 0,90                                                                   |
| Alliage : Pb o/o = 36              |                       |                                   |                                          |                                                                          |
| B 27                               | 50 heures             | 35,17                             | 38,27                                    | + 3,10                                                                   |
| B 25                               | 150 —                 | 34,62                             | 39,92                                    | + 5,30                                                                   |
| B 26                               | 250 —                 | 34,30                             | 40,64                                    | + 6,34                                                                   |
| Alliage : Pb o/o = 41              |                       |                                   |                                          |                                                                          |
| A 1                                | 50 heures             | 38,67                             | 43,13                                    | + 4,46                                                                   |
| A 2                                | 100 —                 | 39,29                             | 44,65                                    | + 5,36                                                                   |
| Alliage : Pb o/o = 64              |                       |                                   |                                          |                                                                          |
| P 18                               | 50 heures             | 63,07                             | 66,33                                    | + 3,26                                                                   |
| P 16                               | 150 —                 | 60,06                             | 68,05                                    | + 7,99                                                                   |
| P 17                               | 250 —                 | 60,05                             | 68,02                                    | + 7,97                                                                   |
| Alliage : Pb o/o = 86              |                       |                                   |                                          |                                                                          |
| F 12                               | 250 heures            | 86,27                             | 87,00                                    | + 0,73                                                                   |

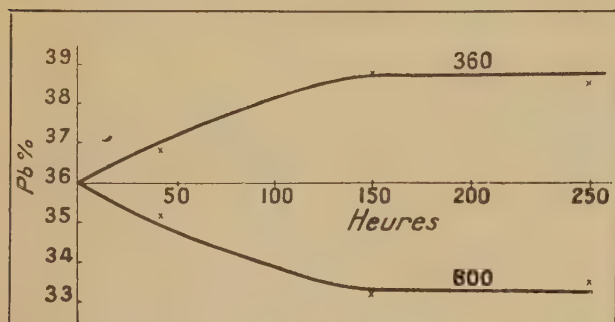


Fig. 10. — Alliage Pb % = 36. Concentration des parties chauffées à  $600^\circ$  et  $360^\circ$ , en fonction du temps

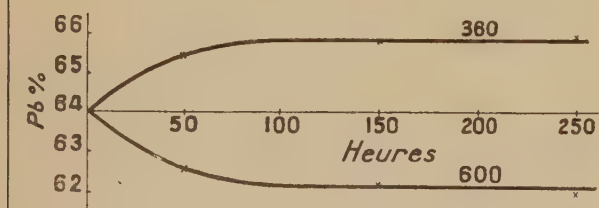


Fig. 11. — Alliage Pb % = 64. Concentrations des parties chauffées à  $600^\circ$  et  $360^\circ$ , en fonction du temps.

rences de composition des parties chaude et froide assez faibles.

Les courbes figures 10 et 11 représentent en fonction du temps de chauffage les compositions des parties portées à  $360^\circ$  et  $600^\circ$  pour les alliages à 36 et 64 % de plomb. Les nombres représentant les teneurs en plomb n'ont pas exactement comme moyenne la composition de l'alliage primitif, ce qui doit tenir à ce que les masses d'alliages portées aux températures extrêmes n'étaient pas égales et variaient d'une expérience à l'autre. Pour rendre ces courbes plus claires, on a porté en ordonnées, non pas les compositions exactes obtenues, mais la composition primitive de l'alliage augmentée ou diminuée de la demi-différence des compositions des parties chauffées à  $600^\circ$  et  $360^\circ$ .

La figure 12 représente, en fonction de la composition de l'alliage primitif, la différence de teneur en plomb des parties à  $360^\circ$  et  $600^\circ$  quand l'état stationnaire est atteint.

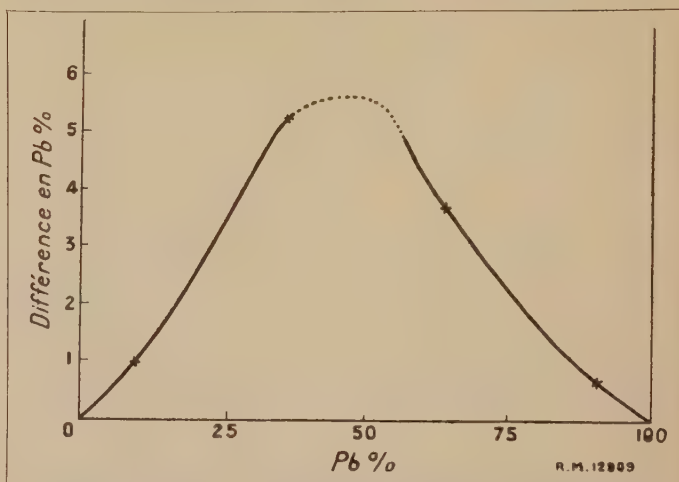


Fig. 12. — Valeur de l'écart de composition en fonction de la concentration primitive de l'alliage. Gradient  $600^\circ$ - $360^\circ$ .

Troisième série d'essais Gradient  $700^\circ$ - $360^\circ$  (tableau ci-dessus).

Les figures 13 et 14 représentent les variations de composition des parties à  $360^\circ$  et  $700^\circ$  en fonction du temps pour les alliages à 36 et 64 % de plomb.

Sur la figure 15 est représentée la courbe des dif-

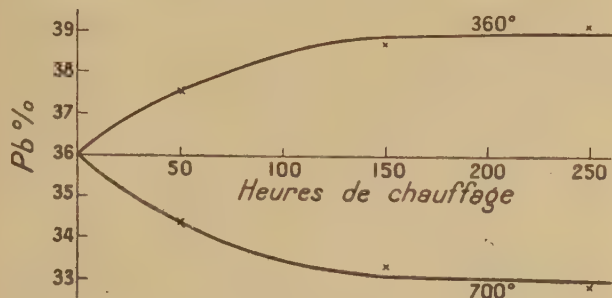


Fig. 13. — Alliage Pb % = 36.

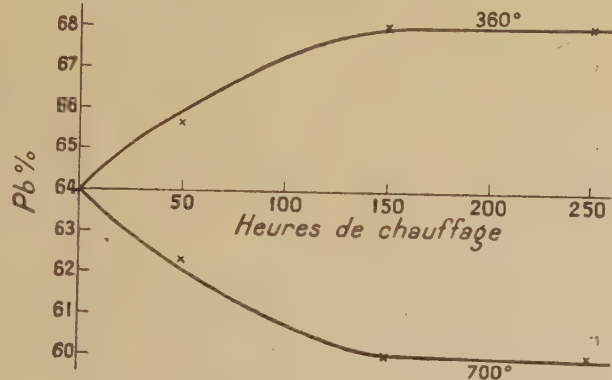


Fig. 14. — Alliage Pb % = 64.

Fig. 13 et 14. — Concentration des parties chauffées à 700° et 360° en fonction du temps.

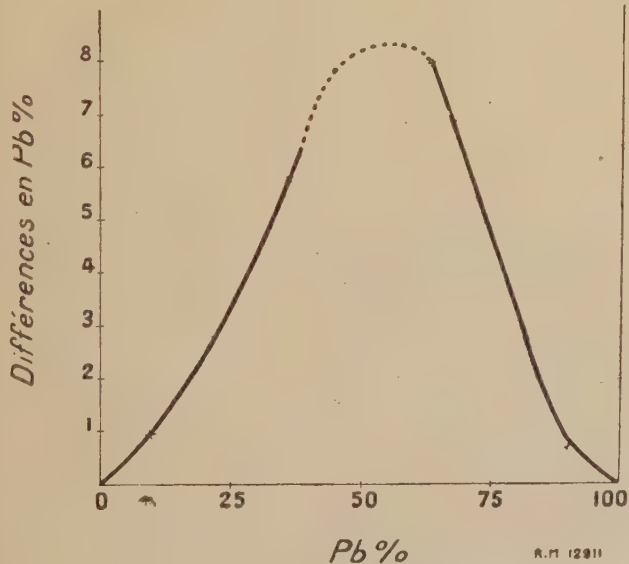


Fig. 15. — Gradient 700°-360°.

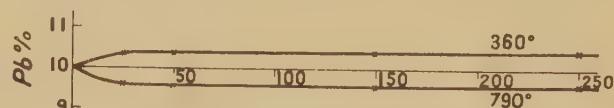


Fig. 16. — Alliage Pb % = 10.

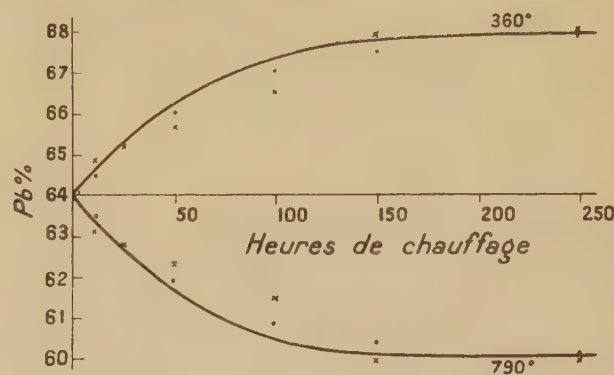


Fig. 17. — Alliage Pb % = 64.

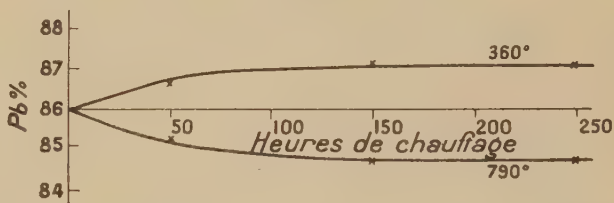


Fig. 18. — Alliage Pb % = 86.

Fig. 16, 17 et 18. Concentrations des parties chauffées à 790° et 360° en fonction du temps.

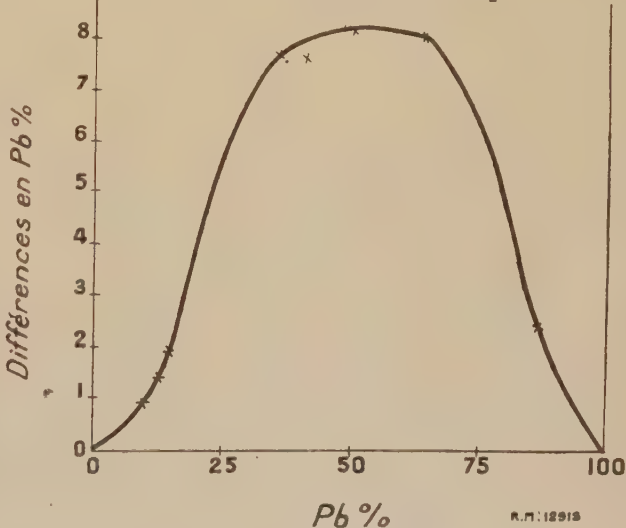


Fig. 19. — Gradient 790°-360°.

Fig. 15 et 19. — Valeur de l'écart de composition en fonction de la concentration primitive de l'alliage.

férences de teneur en plomb des parties à 360° et 700°, à l'état stationnaire, en fonction de la composition primitive de l'alliage.

Quatrième série d'essais Gradient 790°-360°.

c) Températures extrêmes  $T = 790^\circ$  et  $t = 360^\circ$

| Repères<br>des<br>expé-<br>riences | Durée<br>du<br>chauffage | Pb %                              |                                          | Excès de teneur<br>en Pb % de la<br>partie à <i>t</i> sur la<br>partie à T |
|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                                    |                          | Extré-<br>mité<br>chauffée<br>à T | Extré-<br>mité<br>chauffée<br>à <i>t</i> |                                                                            |
| Alliage : Pb % = 10                |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| G 15                               | 25 heures                | 9,83                              | 10,52                                    | + 0,69                                                                     |
| G 11                               | 50 —                     | 9,93                              | 10,57                                    | + 0,64                                                                     |
| G 9                                | 150 —                    | 9,55                              | 10,37                                    | + 0,82                                                                     |
| G 13                               | 250 —                    | 9,44                              | 10,34                                    | + 0,90                                                                     |
| Alliage : Pb % = 13,5              |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| Z 1                                | 250 heures               | 13,00                             | 14,35                                    | + 1,35                                                                     |
| Alliage : Pb % = 15                |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| C 1                                | 50 heures                | 14,41                             | 15,75                                    | + 1,34                                                                     |
| C 2                                | 150 —                    | 14,62                             | 16,64                                    | + 2,02                                                                     |
| C 3                                | 264 —                    | 14,74                             | 16,57                                    | + 1,83                                                                     |
| Alliage : Pb % = 36                |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| B 22                               | 50 heures                | 35,36                             | 37,08                                    | + 1,72                                                                     |
| B 24                               | 264 —                    | 33,89                             | 41,65                                    | + 7,76                                                                     |
| Alliage Pb % = 41                  |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| K 1                                | 150 heures               | 37,76                             | 45,37                                    | + 7,61                                                                     |
| Alliage : Pb % = 50                |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| X 1                                | 250 heures               | 47,28                             | 55,40                                    | + 8,12                                                                     |
| Alliage : Pb = % = 64              |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| P 24                               | 10 heures                | 65,55(1)                          | 67,39                                    | + 1,84                                                                     |
| P 19                               | 25 —                     | 66,47(1)                          | 68,85                                    | + 2,38                                                                     |
| P 12                               | 50 —                     | 62,37                             | 65,71                                    | + 3,34                                                                     |
| P 21                               | 100 —                    | 62,74                             | 67,69                                    | + 4,95                                                                     |
| P 14                               | 150 —                    | 60,18                             | 68,16                                    | + 7,98                                                                     |
| P 11                               | 250 —                    | 61,96                             | 70,04                                    | + 8,08                                                                     |
| Alliage : Pb % = 86                |                          |                                   |                                          |                                                                            |
| F 11.                              | 50 heures                | 85,30                             | 86,70                                    | + 1,40                                                                     |
| F 9                                | 150 —                    | 85,06                             | 87,50                                    | + 2,44                                                                     |
| F 13                               | 250 —                    | 85,78                             | 88,09                                    | + 2,31                                                                     |

(1) Par suite d'une erreur matérielle, la teneur en plomb de l'alliage primitif, pour ces deux expériences, diffère un peu de 64 %. Mais la courbe de la figure 19 est très aplatie au voisinage de cette composition et les valeurs obtenues à partir de l'alliage à 64 % de Pb seraient très voisines.

Les figures 16, 17 et 18 représentent, en fonction du temps, les variations des compositions des extré-

mités à 790° et 360° des alliages à 10-64 et 86 % de plomb.

La courbe figure 19 montre les différences de teneur en plomb des parties à 360° et 790° en fonction de la composition primitive de l'alliage.

Ces tableaux se prêtent aux remarques suivantes :

1° Pour tous les alliages de plomb et d'étain, essayés en tubes verticaux, le plomb se concentre dans l'extrémité à température basse, toujours placée à la partie inférieure.

2° La différence de teneur en plomb des parties chaude et froide, d'abord faible au voisinage du plomb pur, augmente avec la teneur en étain, passe par un maximum, puis décroît vers l'étain pur. Le maximum de différence de teneur en plomb paraît se trouver au voisinage de 50 % de plomb. L'effet est très marqué pour la teneur eutectique qui toutefois ne se singularise pas. Il y a donc lieu d'abandonner les explications qui lient plus ou moins explicitement le phénomène à la forme du liquidus. Ce point sera examiné à nouveau plus loin.

3° Pour la plupart des alliages, l'influence du chauffage inégal augmente avec l'amplitude du gradient de température. L'augmentation est assez irrégulière comme le montre le tableau suivant dans lequel ont été portées, pour l'état stationnaire, les différences de teneur en plomb des parties aux températures extrêmes.

|                     | Différence du pourcentage en<br>plomb des parties à $t$ et à $T$ |          |          |
|---------------------|------------------------------------------------------------------|----------|----------|
|                     | 360-600°                                                         | 360-700° | 360-790° |
| Alliage Pb 0/0 = 36 | 5,25                                                             | 5,80     | 7,76     |
| — — — = 64          | 3,75                                                             | 8,00     | 7,98     |

4° Avec le dispositif employé et pour les gradients de températures expérimentés, l'état stationnaire est atteint après 150 heures environ de chauffage. Il est intéressant de chercher à préciser la loi suivant laquelle varie la différence de concentration en fonction du temps. C'est dans ce but que j'ai effectué 6 déterminations, de durées variant entre 10 et 250 heures, pour l'alliage à 64 % de plomb (gradient 360-790°).

La discussion de l'importance de l'effet Ludwig-Soret pour les phénomènes de ségrégation nous conduira à interpoler pour des temps très courts. J'ai cherché à traduire mathématiquement la loi de variation en fonction du temps.

Si à un certain moment la différence de concentration des parties chaude et froide est  $\Delta c$ , on peut

admettre que la variation  $d(\Delta c)$  de cette différence  $\Delta c$  pendant un temps très court  $dt$  sera proportionnelle à la différence  $(\Delta c_1 - \Delta c)$ ,  $\Delta c_1$  étant la différence de concentration maxima des parties chaude et froide, obtenue quand l'état stationnaire est établi.

$$d(\Delta c) = k(\Delta c_1 - \Delta c) dt$$

$k$  étant une constante.

$$\frac{d(\Delta c)}{\Delta c_1 - \Delta c} = k dt$$

Si l'on tient compte de la condition  $\Delta c = 0$  pour  $t = 0$  la solution de cette équation différentielle est

$$\Delta c = \Delta c_1 (1 - e^{-kt})$$

Il est bien évident que  $k$  dépend, pour deux températures extrêmes données, de l'appareil utilisé et en particulier de la longueur sur laquelle se fait la chute de température.

Pour l'alliage à 64 % de plomb et le gradient 600-360°

$$\Delta c = 3,8 (1 - e^{-0,0249 t})$$

$\Delta c$  différence de pourcentage en plomb de l'alliage en heures.

Pour le même alliage soumis au gradient 790-360°

$$\Delta c = 8,00 (1 - e^{-0,01412 t})$$

La constante a été calculée à l'aide des données relatives à l'expérience de 25 heures.

On a porté sur la courbe figure 17 relative à ce dernier cas, par des croix, les valeurs obtenues expérimentalement, et par de petits cercles les valeurs calculées. L'accord est satisfaisant.

J'ai vérifié que la même loi exponentielle s'appliquait aux expériences faites par Eilert (Zeit, fur anorgan. Chemie, t. 88, 1914, p. 11 et 12) sur une solution 1,2 normale de NaCl dans l'eau. Dans le tableau suivant  $\Delta c$  représente la différence des nombres de centimètres cubes de solution de nitrate d'argent 0,1 normale nécessaires pour précipiter 10 centimètres cubes de la solution NaCl prélevés dans les parties chaude et froide de la colonne expérimentée.

| Durée de l'expérience<br>en heures | $\Delta c$        |         |
|------------------------------------|-------------------|---------|
|                                    | Trouvé par Eilert | Calculé |
| 0                                  | 14,               | 14,     |
| 4                                  | 11,03             | 10,55   |
| 8                                  |                   | 8,62    |
| 12                                 | 7,08              | 7,55    |
| 16                                 | 6,06 ?            | 6,94    |
| 20                                 | 6,17              | 6,60    |
| 30                                 | 6,28              | 6,27    |

Les valeurs trouvées expérimentalement se représentent donc de façon assez satisfaisante pour l'expression

$$\Delta c = 6,18 (1 - e^{-0,148 t})$$

$t$  étant toujours exprimé en heures.

Eilert a aussi déterminé en fonction du temps les variations de concentrations obtenues en partant d'une solution beaucoup plus hétérogène que celle correspondant à l'équilibre.

Le calcul peut être conduit de la même manière. Si  $\Delta c$  est égal au début à  $\Delta c_2$ , il suffit d'intégrer avec la condition  $\Delta c = \Delta c_2$  pour  $t = 0$ . On obtient :

$$\Delta c = \Delta c_2 - (\Delta c_1 - \Delta c_2) e^{-Kt}$$

Le calcul, pour les expériences d'Eilert effectuées dans les mêmes conditions que celles figurant dans le tableau précédent, conduit à

$$\Delta c = 6,18 + 7,82 e^{-kt}$$

avec la valeur  $k = 0,145$ .

Comme l'exigeait la théorie, on trouve bien pour  $k$  une même valeur à peu de chose près, pour les deux expériences.

Le tableau suivant donne les résultats numériques obtenus :

| Durée de l'expérience<br>en heures | $\Delta c$         |         |
|------------------------------------|--------------------|---------|
|                                    | Trouvé par Eilert  | Calculé |
| 0                                  | 0                  | 0       |
| 1                                  | 0,04               | 0,86    |
| 5                                  | 3,24 (calcul de K) |         |
| 9                                  | 4,49               | 4,55    |
| 12                                 | 5,27               | 5,14    |
| 16                                 | 5,95               | 5,60    |
| 18                                 | 6,18               | 5,75    |
| 25                                 | 6,25               | 6,02    |
| 60                                 | 6,06               | 6,17    |

5° Les figures 12, 15 et 19 permettent de déterminer les compositions des alliages qui se trouvent opposés à 600°, 700° et 790° à un même alliage à la température de 360°. Les 4 compositions ainsi conjuguées, peuvent être placées sur une même courbe dans un diagramme ayant pour abscisses les teneurs en plomb des alliages et pour ordonnées les températures. Ces courbes sur lesquelles je reviendrai longuement dans l'étude théorique, peuvent être appelées « courbes d'état stationnaire anisotherme ». La figure 20 représente 9 de ces courbes pour des teneurs moyennes en plomb variant de 10 en 10 pour cent.

#### Essais en tubes horizontaux.

Si l'on chauffe inégalement un tube horizontal contenant un liquide, il y a production de courants de convection, du fait des différences de densité des

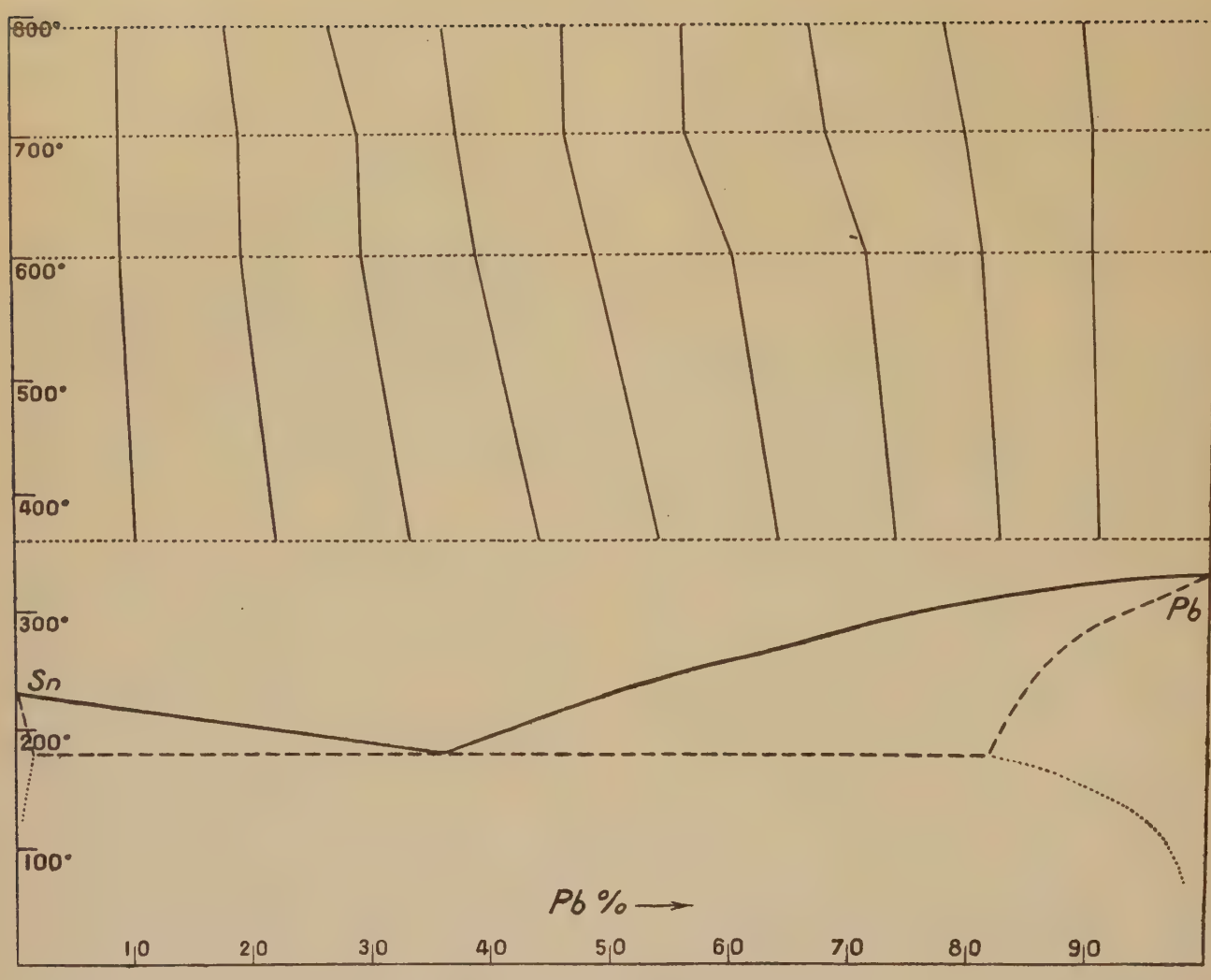


Fig. 20. — Réseau de courbes d'état stationnaire anisotherme pour les alliages de plomb et d'étain liquides.

parties de liquide à des températures différentes. Il était à présumer que l'effet Ludwig-Soret ne pourrait être décelé dans une colonne horizontale d'alliage liquide. C'est bien ce qu'a montré l'expérience pour les deux cas relatés dans le tableau ci-dessous, où T et t désignent toujours les températures extrêmes de la colonne liquide.

Ces tubes avaient la forme représentée par la figure 3 sans le rétrécissement de la partie médiane. Ils furent chauffés, le premier dans le système de deux fours électriques représenté figure 5; le second au gaz, dans le dispositif déjà décrit utilisant un régulateur de pression. Le refroidissement fut effectué en soufflant de l'air d'abord entre les

| Repères<br>des expériences | T   | t   | Durée du chauffage | Teneur en Pb o/o |                  | Excès de teneur en Pb o/o<br>de la partie à t<br>sur la partie à T |
|----------------------------|-----|-----|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                            |     |     |                    | Extrémité<br>à T | Extrémité<br>à t |                                                                    |
| B 1                        | 900 | 530 | 11 heures          | 35,94            | 35,98            | + 0,04                                                             |
| P 25                       | 800 | 360 | 264 —              | 65,75            | 68,51            | — 0,24                                                             |

deux blocs de nickel de façon à éviter, au cours du refroidissement, le mélange des parties extrêmes de la colonne.

Le cas de l'alliage chauffé 264 heures à 800° et 360° est particulièrement intéressant, puisqu'un chauffage identique, mais en tube vertical, conduit à une différence de teneur en plomb de 8 %.

J'ai utilisé pour tous les autres essais en tubes horizontaux les tubes rétreints dans leur partie médiane où s'effectuait la chute rapide de température (fig. 3). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

ce qui est probablement dû, au moins en partie, au rétrécissement du milieu du tube; toutefois, ces différences sont nettement supérieures aux erreurs expérimentales.

Les résultats sont beaucoup plus concordants, quant au sens du moins, pour les alliages à 64 et 90 % de plomb. Contrairement à ce qui a lieu en tube vertical, le plomb se concentre dans le côté de température plus élevée. Après un mois de chauffage, l'état stationnaire n'est pas encore atteint.

Je n'ai pu trouver la cause régissant le sens de

| Repères<br>des expériences | T   | t   | Durée du chauffage | Pb o/o                    |                           | Excès de teneur en Pb o/o<br>de la partie à t<br>sur la partie à T |
|----------------------------|-----|-----|--------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                            |     |     |                    | Extrémité<br>chauffée à T | Extrémité<br>chauffée à t |                                                                    |
| Alliage : Pb o/o = 10,5    |     |     |                    |                           |                           |                                                                    |
| G 2                        | 900 | 350 | 8 heures 30        | 10,30                     | 10,60                     | + 0,30                                                             |
| G 5                        | 900 | 360 | 120 —              | 10,85                     | 10,14                     | — 0,71                                                             |
| Alliage : Pb o/o = 15,5    |     |     |                    |                           |                           |                                                                    |
| B 19                       | 800 | 360 | 30 jours           | 15,49                     | 15,78                     | + 0,29                                                             |
| Alliage : Pb o/o = 35-36   |     |     |                    |                           |                           |                                                                    |
| B 3                        | 900 | 450 | 10 heures          | 36,30                     | 36,84                     | + 0,54                                                             |
| B 5                        | 900 | 250 | 11 —               | 35,71                     | 35,45                     | — 0,26                                                             |
| B 6                        | 900 | 200 | 11 —               | 36,08                     | 35,68                     | — 0,40                                                             |
| B 9                        | 900 | 360 | 120 —              | 35,76                     | 35,82                     | + 0,06                                                             |
| B 10                       | 900 | 360 | 120 —              | 36,34                     | 36,23                     | — 0,11                                                             |
| B 15                       | 600 | 360 | 190 —              | 36,17                     | 36,23                     | + 0,06                                                             |
| Alliage : Pb o/o = 64      |     |     |                    |                           |                           |                                                                    |
| P 10                       | 800 | 360 | 30 jours           | 66,68                     | 66,20                     | — 0,48 (1)                                                         |
| P 20                       | 800 | 360 | 47 —               | 67,42                     | 66,66                     | — 0,76                                                             |
| P 22                       | 800 | 360 | 30 —               | 67,13                     | 66,98                     | — 0,15                                                             |
| Alliage : Pb o/o = 90      |     |     |                    |                           |                           |                                                                    |
| F 2                        | 900 | 400 | 11 heures          | 90,27                     | 90,07                     | — 0,20                                                             |
| F 3                        | 900 | 360 | 100 —              | 89,55                     | 89,15                     | — 0,40                                                             |
| F 5                        | 900 | 360 | 120 —              | 89,81                     | 89,65                     | — 0,16                                                             |
| F 6                        | 900 | 360 | 120 —              | 89,65                     | 89,65                     | 0                                                                  |

(1) On a trouvé dans la partie surélevée du tube, en fin d'expérience, de petites gouttelettes de plomb condensé. Cet accident est dû à ce que le tube n'était pas suffisamment enfoncé dans le bloc de nickel; la partie vide était à moins de 800° et la vapeur de plomb se condensait sur la paroi plus froide. Cette anomalie a vraisemblablement influé sur la grandeur de la différence de composition des parties à 800° et 360° mais non sur leur signe, puisqu'on a constaté malgré cela un enrichissement en plomb dans l'extrémité à 800°.

Pour les alliages à 10 et 36 % de plomb, les résultats sont très irréguliers. L'enrichissement en plomb se fait tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Les différences de compositions sont faibles,

l'enrichissement en plomb. Il est possible qu'elle soit liée à l'horizontalité plus ou moins exacte du tube ou à la forme du rétrécissement séparant les parties à des températures différentes. On trou-

vera ci-dessous, pour les différents essais en tubes horizontaux, la longueur de la partie rétreinte et la plus faible section du rétrécissement.

| Repères des expériences | Longueur du rétrécissement en m/m | Section la plus faible en m/m <sup>2</sup> |
|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|
| G 2                     | 15                                | 16                                         |
| G 5                     | 70                                | 10                                         |
| B 3                     | 17,5                              | 20                                         |
| B 5                     | 17                                | 8                                          |
| B 6                     | 20                                | 10                                         |
| B 9                     | 42                                | 11                                         |
| B 10                    | 65                                | 12                                         |
| B 15                    | 19                                | 9                                          |
| B 19                    | 17                                | 12                                         |
| P 10                    | 20                                | 18                                         |
| P 20                    | 20                                | 9                                          |
| P 22                    |                                   |                                            |
| F 2                     | 15                                | 13                                         |
| F 3                     | 20                                | 15                                         |
| F 5                     | 28                                | 8,5                                        |
| F 6                     | 68                                | 11                                         |

On peut seulement conclure des essais en tubes horizontaux :

1° Si aucune précaution n'est prise pour éviter les courants de convection, on ne peut mettre en évidence de différences de composition.

2° Si l'on évite les courants de convection en créant un rétrécissement entre les deux parties à des températures différentes, on observe bien des différences de composition du fait du chauffage inégal :

a) Ces différences sont faibles même pour des chauffages de plus d'un mois;

b) L'enrichissement en plomb se fait tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre;

c) Le sens de l'effet Ludwig-Soret peut être, en tubes horizontaux, inverse de ce qu'il est en tubes verticaux (enrichissement en plomb de la partie de température plus élevée pour les alliages à 64 et 90 % de plomb).

#### *L'effet Ludwig-Soret et les phénomènes de ségrégation*

Lorsqu'on examine un lingot d'alliage coulé, on constate en général que la composition chimique diffère plus ou moins d'un point à un autre. Cette hétérogénéité (1), qui a de tout temps préoccupé les métallurgistes, a presque toujours été attribuée à des phénomènes se produisant au cours de la solidification.

(1) Il ne s'agit pas ici de l'hétérogénéité à l'échelle microscopique ou hétérogénéité structurale (non plus que de l'hétérogénéité dendritique) mais de différences de composition chimique résultant de la comparaison d'échantillons de plusieurs centimètres cubes pour des moulages de dimensions ordinaires.

a) Ségrégation banale résultant de la différence de composition des portions de l'alliage se solidifiant aux températures comprises entre le solidus et le liquidus. Les constituants plus fusibles s'accumulent dans les régions centrales, passant à l'état solide en dernier lieu ;

b) Ségrégation inversée : L'élément qui, d'après le diagramme thermique, prédomine dans les portions de l'alliage se solidifiant aux plus basses températures, est plus abondant dans les parties périphériques du moulage.

Ce phénomène a été rattaché, soit à la présence de gaz se dégageant pendant la solidification, soit à la présence de microretassures (1).

Bénédicts, le premier, a suggéré que des différences de composition pouvaient se produire à l'état liquide, avant toute solidification, du fait du gradient de température existant dans un moule ou une lingotière. Cette opinion a été soutenue ou combattue par différents métallurgistes, mais les arguments expérimentaux manquaient à la discussion. Nos expériences qui combleront cette lacune, conduisent aux conclusions suivantes (2) :

1° Les différences de composition relevées dans un même plan horizontal ne peuvent être attribuées à l'effet Ludwig-Soret puisqu'un alliage soumis pendant 10 jours, en tube horizontal, au gradient de température 800-360° n'accuse pas d'hétérogénéité sensible.

2° Les différences constatées entre les parties supérieures et inférieures d'un moulage peuvent avoir pour cause le phénomène de Ludwig et Soret, mais seulement dans des circonstances exceptionnelles. Il est nécessaire qu'un gradient de température important soit maintenu pendant un temps relativement long. En effet, l'expression établie plus haut, qui donne la loi de variation des différences de concentration en fonction du temps, conduit aux valeurs ci-dessous pour l'alliage Pb=64, Sn=36.

(1) L. Guillet, J. Galibourg et M. Ballay. *Revue de Métallurgie*, Mémoires, 1925, page 253.

(2) Genders n'admet pas l'influence d'un gradient de température avant solidification sur les phénomènes de ségrégation (*Institute of Metals*, 11 avril 1927). Certaines de ses objections sont dues à une théorie inexacte du phénomène. Il ne semble pas qu'il ait compris les conclusions de nos premières recherches auxquelles il fait allusions (*Comptes Rendus*, 1926, t. 183, p. 603).

Nous disions : « L'effet Ludwig-Soret se fait sentir très nettement dans les alliages liquides et solides. Il convient donc d'en tenir compte dans une discussion générale du phénomène de ségrégation en se souvenant toutefois qu'il agit lentement et que la conductibilité thermique des alliages s'oppose en général à l'établissement de températures très différentes dans un bain liquide. » Ces conclusions ont bien été confirmées par nos recherches ultérieures.

| Temps pendant lequel le gradient 800-360° est maintenu | Différence de pourcentage des parties portées aux températures extrêmes |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 250 heures                                             | 8,0                                                                     |
| 1 heure                                                | 0,11                                                                    |
| 30 minutes                                             | 0,056                                                                   |
| 15 —                                                   | 0,028                                                                   |
| 5 —                                                    | 0,0096                                                                  |

Ainsi un tel gradient de température maintenu 5 minutes ne donnerait qu'une différence de teneur en plomb insignifiante, inférieure à 0,01 %.

Il est évident que ces conclusions ne sont valables que pour l'alliage considéré et les conditions expérimentales adoptées. Mais l'alliage Pb=64, Sn=36

rieure au chalumeau oxhydrique sur 3 centimètres environ jusqu'à ramollissement de la silice (vers 1.500-1.600°) pendant 3 minutes. Le tube fut ensuite refroidi rapidement. L'analyse donna :

Extrémité chauffée à 360°.....Pb % 36,42

Extrémité supérieure chauffée au chalumeau ..... — 36,33

La différence quoique supérieure aux erreurs expérimentales, en est très voisine.

On peut conclure cependant à un effet très peu marqué.

### 3° Alliages divers

#### Alliages de cuivre et d'étain

J'ai soumis, au gradient 790-360°, en tube vertical 3 alliages de cuivre et d'étain contenant 4,3, 5 ou 6 % d'étain. La portion du diagramme ther-

Alliages de cuivre et d'étain.

| Repères<br>des expériences | T   | t   | Durée du chauffage | Cu o/o (1)       |                  | Excès en Cu o/o<br>de l'extrémité à t<br>sur l'extrémité à T |
|----------------------------|-----|-----|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------------------|
|                            |     |     |                    | Extrémité<br>à T | Extrémité<br>à t |                                                              |
| Alliage : Cu o/o = 6       |     |     |                    |                  |                  |                                                              |
| J 1                        | 900 | 400 | 10 heures 30       | 5,41             | 6,68             | 1,27                                                         |
| Alliage : Cu o/o = 5       |     |     |                    |                  |                  |                                                              |
| J 2                        | 790 | 360 | 262 heures         | 4,60             | 5,12             | 0,52                                                         |
| Alliage : Cu o/o = 4,30    |     |     |                    |                  |                  |                                                              |
| J 3                        | 790 | 360 | 262 heures         | 4,27             | 4,39             | 0,12                                                         |

(1) Le cuivre a été dosé par électrolyse après attaque de l'alliage par l'acide nitrique. Après une première opération, le précipité d'acide métastannique était agité, on laissait déposer et on électrolysait à nouveau. Sans cette précaution le précipité d'oxyde d'étain retient des quantités notables de cuivre.

accuse de très fortes variations de concentrations et le gradient de température 800-360° ne semble pouvoir être maintenu pendant 5 minutes, sur une longueur de 10 à 12 centimètres dans un moulage, que dans des conditions tout à fait exceptionnelles.

J'ai cherché si un gradient de température beaucoup plus important maintenu pendant un temps très court amenait des différences de concentrations sensibles. Pour cela, un tube de silice de 15 centimètres de longueur a été rempli d'alliage Pb=36, Sn=64 et ensuite fermé suivant la technique utilisée dans toutes mes expériences. Ce tube a été chauffé, la partie inférieure à 360°, la partie supé-

mique correspondant à cet alliage est représentée figure 21. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessus.

Dans toutes ces expériences, le cuivre s'accumule dans la partie inférieure moins chaude. La comparaison des expériences 2 et 3 montre que, de même que pour les alliages de plomb et d'étain, l'effet Ludwig-Soret augmente avec la concentration.

#### Alliages de cadmium et d'étain

Les essais ont été faits en tubes verticaux sur l'alliage à 18 % d'étain. Le diagramme d'équilibre thermique est donné figure 22. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Alliage de cadmium et d'étain.

| Repères des Expériences | T   | t   | Durée du chauffage | Sn % (1)      |               | Excès en Sn % de l'extrémité à t sur l'extrémité à T |
|-------------------------|-----|-----|--------------------|---------------|---------------|------------------------------------------------------|
|                         |     |     |                    | Extrémité à T | Extrémité à t |                                                      |
| 11                      | 900 | 360 | 10 h. 30           | 20,38         | 16,40         | — 3,98                                               |

Alliages de zinc et d'étain

Ces alliages ont été choisis à cause des densités très voisines des deux métaux constituants. A 20° la densité de l'étain est en effet 7,28 et celle du zinc 7,10. Le diagramme d'équilibre thermique des alliages est représenté figure 23.

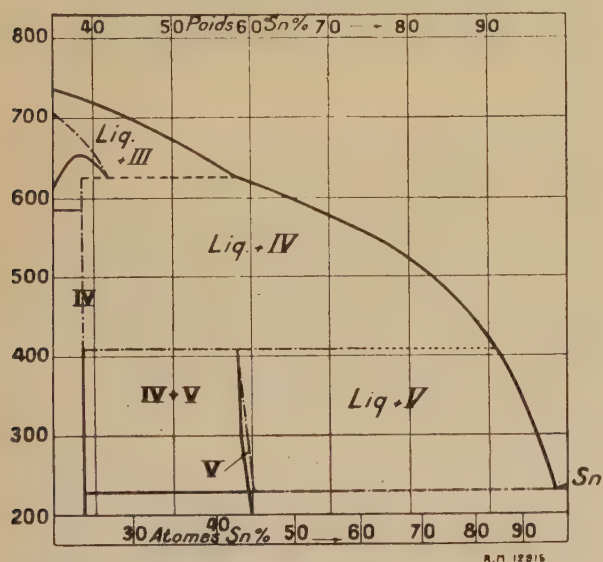
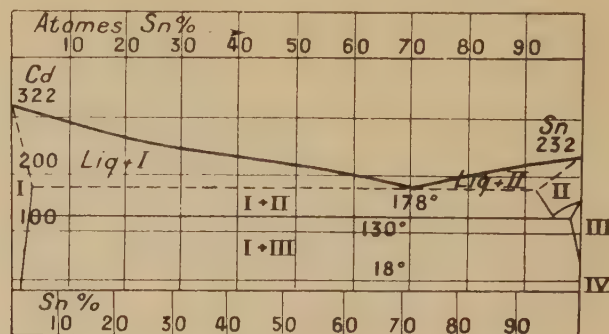


Fig. 21. — Portion du diagramme thermique cuivre-étain.

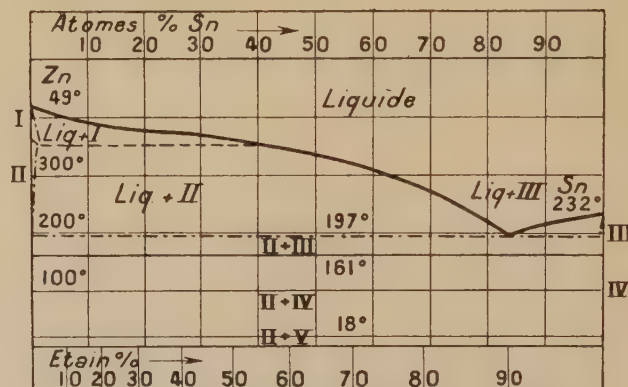
Les essais ont eu lieu en tubes verticaux et les températures extrêmes ont été 790 et 360°. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Alliage de zinc et d'étain.



R. M. 12916

Fig. 22. — Diagramme thermique des alliages de cadmium et d'étain.



R. M. 12917

Fig. 23. — Diagramme thermique des alliages de zinc et d'étain.

| Repères<br>des expériences                                                 | T   | t   | Durée du chauffage | Sn o/o (1)       |                  | Excès en Sn o/o<br>de l'extrémité à T<br>sur l'extrémité à t |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|-----|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                                                            |     |     |                    | Extrémité<br>à T | Extrémité<br>à t |                                                              |
| Alliage : Sn o/o = 66,5                                                    |     |     |                    |                  |                  |                                                              |
| L 2                                                                        | 790 | 360 | 262 heures         | 68,91            | 64,23            | 4,68                                                         |
| Alliage : Sn o/o = 71                                                      |     |     |                    |                  |                  |                                                              |
| L 3                                                                        | 790 | 360 | 250 heures         | 72,76            | 69,35            | 3,41                                                         |
| (1) Dosé à l'état d'oxyde après attaque de l'alliage par l'acide nitrique. |     |     |                    |                  |                  |                                                              |

(1) Dosé à l'état d'oxyde après attaque de l'alliage par l'acide nitrique.

Le constituant le plus dense qui, d'après le diagramme, peut être considéré ici comme le corps dissous, s'est donc accumulé dans la partie supérieure plus chaude. On ignore toutefois comment varie, aux températures élevées, la densité de ces alliages en fonction de la teneur en étain.

En résumé, cette étude sur divers alliages met en évidence la généralité du phénomène.

#### B. — *L'effet Ludwig-Soret dans les alliages solides.*

Le phénomène de Ludwig et Soret n'a été que très peu étudié jusqu'ici dans les solutions solides. On ne connaît que quelques essais effectués par

étendu et que dans ce domaine les résistances passives soient faibles.

Mes expériences ont porté sur des alliages de plomb et de thallium, de plomb et d'étain, de cuivre et d'aluminium (bronze d'aluminium) et sur un alliage de platine et de rhodium à 10 % de rhodium sous forme de fil utilisé pour couples thermo-électriques.

Comme les dispositifs expérimentaux employés ont varié avec la nature de l'alliage, du fait de l'étendue et de la position du domaine de la solution solide, on ne séparera pas dans ce qui suit, la description des appareils et les résultats obtenus.

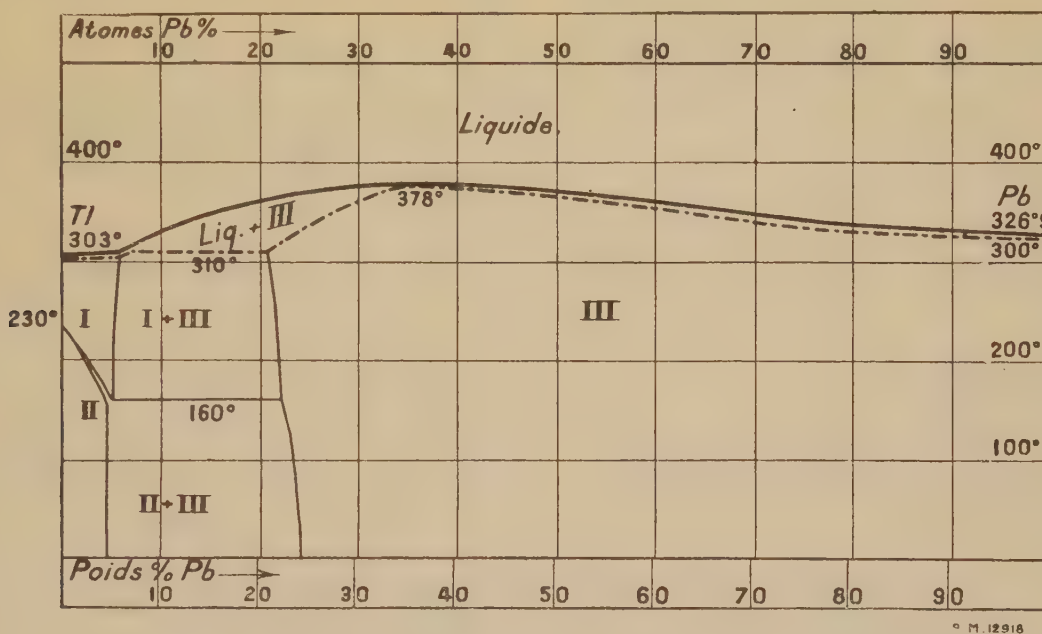


Fig. 24. — Diagramme thermique des alliages de thallium et de plomb.

cylindres de 6 à 7 millimètres de diamètre et 110 Wessels et aucune des expériences de cet auteur n'a porté sur des alliages.

Le phénomène apparaît d'ailleurs comme beaucoup plus difficile à mettre en évidence dans les solutions solides que dans les solutions liquides ; des résistances passives, beaucoup plus grandes, doivent s'opposer à l'établissement rapide de l'état stationnaire et peut-être même à toute variation. Il faut expérimenter sur des alliages constitués d'une seule phase dans un domaine assez étendu. Pour qu'un gradient de température important puisse être obtenu de façon efficace, il est donc nécessaire que le domaine de stabilité soit assez

#### a. — *Alliages de plomb et de thallium.*

Ces alliages ont été obtenus à partir de plomb contenant 0,32 % d'impuretés et de thallium à 1,10 % de plomb.

La figure 24 représente le diagramme d'équilibre thermique des alliages de plomb et de thallium ; les deux alliages expérimentés contenaient respectivement 48,9 % et 79,4 % de plomb.

Des barrettes prismatiques de 8 × 10 millimètres de côté et 200 millimètres de longueur ont été coulées puis martelées pour éliminer les cavités (soufflures et retassures) puis façonnées à la lime en

ou 160 millimètres de longueur. Chaque cylindre fut ensuite introduit dans un tube de silice fermé au chalumeau après avoir été vidé d'air.

Pour obtenir un gradient de température, les tubes furent placés dans une étuve de fer à quatre alvéoles qui contenait du mercure bouillant (fig. 25). Les tubes étaient introduits plus ou moins dans l'étuve de manière que l'extrémité la plus chaude soit à une température inférieure au solidus : 360° pour l'alliage à 48,9 % de plomb et 315° pour l'alliage à 79,4 % de plomb.

Avant sa fermeture, le tube contenant le barreau d'alliage était placé dans l'étuve à sa position de chauffage et la température était prise en différents points du barreau à l'aide d'un couple thermo-électrique. Après chauffage, des échantillons étaient prélevés dans la partie chauffée et analysés, de même que deux échantillons non chauffés prélevés à chaque extrémité du barreau et en dehors de celui-ci pour vérifier l'homogénéité.

1° Alliage T : Pb % = 79,30.

La figure 26 représente la répartition de la température aux différents points du barreau. L'échantillon fut chauffé durant 1095 heures : température

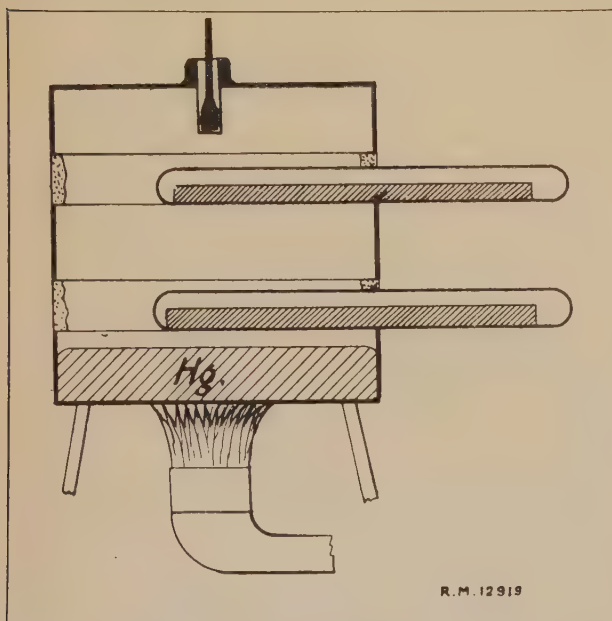


Fig. 25. — Dispositif pour le chauffage inégal des barrettes d'alliages solides.

(1) La composition de l'alliage a été déterminée par précipitation du plomb à l'état de sulfate suivant la méthode ci-après :

Attaque d'un gramme d'alliage en perçures par 10 cc. d'acide sulfurique à 66° Baumé dans un vase de 100 cc. Addition de 80 cc. d'eau et de 10 cc. d'alcool à 90°. Repos

maxima 315°. On voit également sur la figure la position des prélèvements effectués dans la partie chauffée.

Les analyses (1) ont donné les résultats ci-dessous :

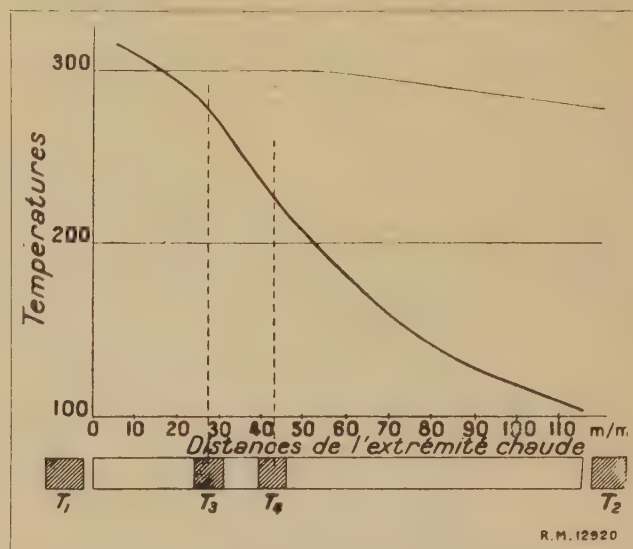


Fig. 26. — Courbes des températures en divers points du barreau d'alliage Pb=79,30 %, Tl=20,70 %.

|                                             |      |       |
|---------------------------------------------|------|-------|
| T <sub>1</sub> (extrémité non chauffée)     | Pb % | 79,37 |
| T <sub>3</sub> (chauffé 1095 heures à 280°) | Pb % | 79,32 |
| T <sub>4</sub> (chauffé 1095 heures à 225°) | Pb % | 79,37 |
| T <sub>2</sub> (extrémité non chauffée)     | Pb % | 79,30 |

Le chauffage inégal n'a donc produit dans ce cas aucune variation sensible de concentration.

2° Alliage H : Pb % = 48,8.

La répartition de la température aux différents points du barreau est donnée par la figure 27. Le barreau fut chauffé 336 heures.

Voici les compositions trouvées en différents points :

|                                         |      |       |
|-----------------------------------------|------|-------|
| H <sub>1</sub> (Extrémité non chauffée) | Pb % | 48,86 |
| H <sub>3</sub> Point chauffé à 310°     | Pb % | 48,98 |
| H <sub>4</sub> Point chauffé à 200°     | Pb % | 48,32 |
| H <sub>2</sub> Extrémité non chauffée   | Pb % | 48,78 |

L'effet est bien net quoique les variations restent faibles. Comme pour les alliages liquides, l'importance des variations paraît augmenter avec la concentration.

d'une heure, puis filtration, lavage à l'eau alcoolisée jusqu'à disparition du thallium dans l'eau de lavage (K1) puis séchage, calcination et pesée de SO<sub>4</sub>Pb dans les conditions habituelles.

Les résultats obtenus sont très bons si l'on ne laisse pas s'écouler trop de temps entre l'obtention du sulfate et sa filtration. Dans le cas contraire, il peut se former un peu de sulfate thallique peu soluble, ce qui fausse la quantité de plomb trouvée.

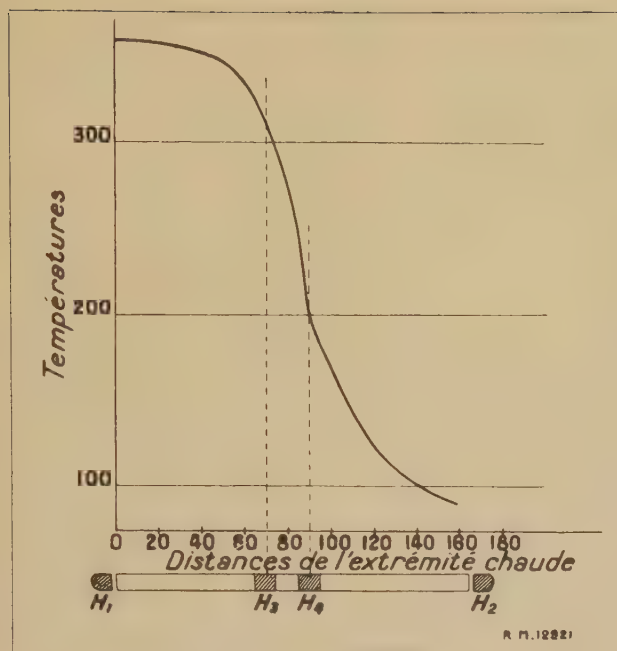


Fig. 27. — Courbe des températures en divers points du barreau d'alliage Pb=48,80 %, Tl=51,20 %.

b. — *Alliage de plomb et d'étain.*

Alliage S contenant 10,8 % de plomb. Le diagramme des alliages de plomb et d'étain est donné figure 9 page 17.

La température aux divers points du barreau est indiquée sur la figure 28 de même que les prélèvements effectués sur l'éprouvette chauffée 1095 heures.

Le dispositif utilisé fut le même que pour les alliages de plomb et de thallium. Température maxima : 270°.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus :

|                                       |              |
|---------------------------------------|--------------|
| S <sub>1</sub> Extrémité non chauffée | Sn % = 10,76 |
| S <sub>3</sub> Point chauffé à 218°   | Sn % = 10,83 |
| S <sub>4</sub> Point chauffé à 175°   | Sn % = 10,72 |
| S <sub>2</sub> Extrémité non chauffée | Sn % = 10,83 |

Pour cet alliage, la variation de composition due à l'existence du gradient de température est insignifiante.

c. — *Alliage de platine et de rhodium à 10 % de rhodium*

L'alliage de platine et de rhodium, à 10 % de rhodium, est très employé sous forme de fil, opposé au platine pur, pour la constitution des couples thermo-électriques, comme l'a proposé M. H. Le

Chatelier. J'ai cherché quel pouvait être l'effet d'un chauffage inégal prolongé sur un tel fil, au point de vue variations locales de concentrations.

L'analyse chimique ne pouvait être utilisée pour déceler les variations de compositions, vraisemblablement faibles, car je n'avais à ma disposition que du fil de 5 dixièmes de millimètre de diamètre, en faible quantité. Les variations amenées par le chauffage ont été décelées en mesurant la force électromotrice créée en promenant une petite flamme sous le fil tendu. La flamme donnée par une petite lampe à alcool spécialement construite permettait de porter le fil vers 900° sur une longueur de quelques millimètres.

Un morceau d'un mètre de longueur de fil de platine à 10 % de rhodium fut partagé en trois tronçons ayant respectivement 40, 30 et 30 centimètres.

Le tronçon médian de 40 centimètres fut placé dans un tube de silice de 3 millimètres de diamètre intérieur et 1 millimètre environ d'épaisseur fermé à chaque extrémité après avoir été vidé d'air. Le tube fut ensuite placé sur un brûleur Méker comme l'indique la figure 29 et chauffé en son milieu 55 jours vers 1000-1100°.

Le tube fut ensuite cassé et les extrémités du fil réunies à un galvanomètre sensible (résistance in-

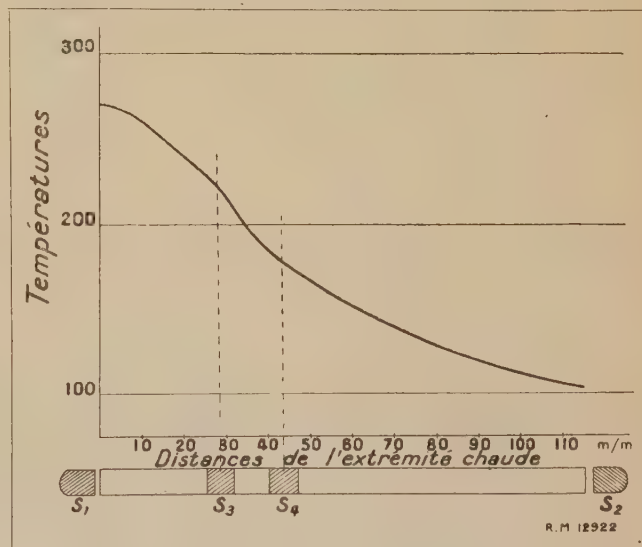


Fig. 28. — Courbe des températures en divers points du barreau d'alliage Pb=10,8 %, Sn=89,2 %.

térieure 12,8 ohms, déviation totale pour 0,8 millivolts) et la déviation du galvanomètre notée en fonction de la position de la flamme sous le fil. La courbe des déviations est représentée par la figure 30 sur laquelle est également portée la portion de

fil chauffée 55 jours par la position du brûleur. La région chauffée est très nettement indiquée par deux pointements.

La modification indiquée ainsi pouvait être due, soit à l'effet Ludwig-Soret, soit à un phénomène physique de grossissement du grain de l'alliage. On

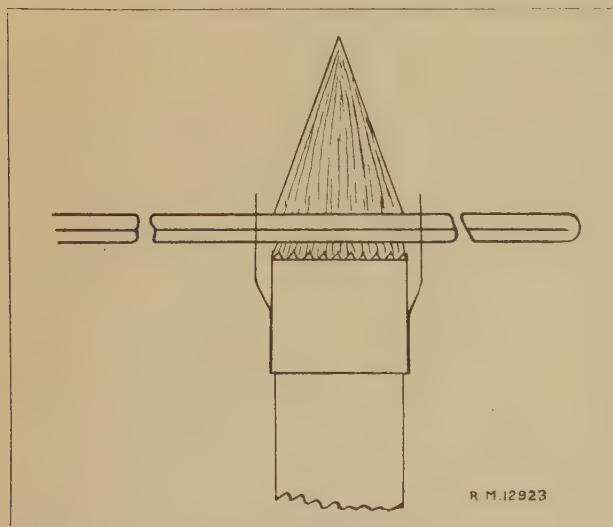


Fig. 29. — Montage pour le chauffage inégal d'un fil de platine rhodié.

ne pouvait l'attribuer à une volatilisation des composants de l'alliage car la température était relativement peu élevée et nous n'avions pas trouvé de

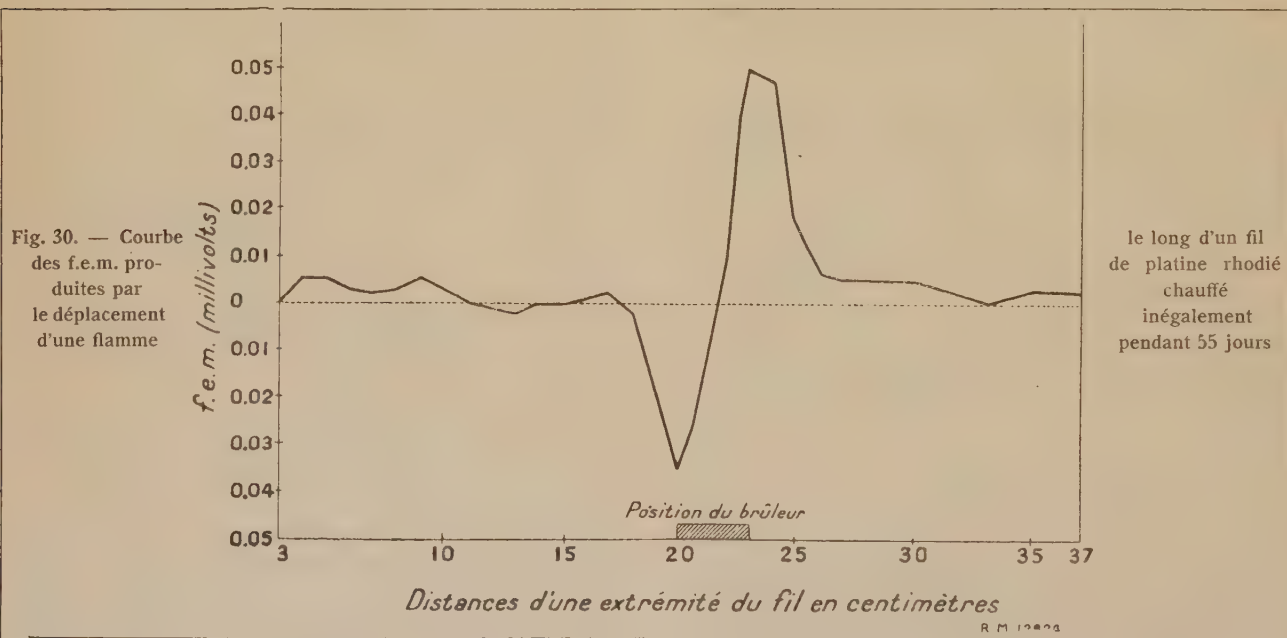
traces de condensation de vapeurs métalliques dans le tube.

Pour déterminer l'importance d'un chauffage uniforme amenant un grossissement du grain, un morceau de fil de 20 centimètres de longueur fut prélevé dans un des tronçons de 30 centimètres, enfermé, après avoir été roulé en hélice, dans un tube de silice clos de 4 à 5 millimètres de diamètre et 20 millimètres de longueur puis uniformément chauffé pendant deux mois dans un brûleur Méker à 1000-1100°. Le tube fut ensuite brisé, le fil rectifié et recuit, puis soudé dans sa position primitive au fil non chauffé. La force électromotrice produite par chauffage de la soudure fut déterminée dans les mêmes conditions que pour le fil inégalement chauffé. Elle fut trouvée égale à 0,011 millivolt, alors que la force électromotrice maxima trouvée pour le fil inégalement chauffé était 0,05 millivolt. Si l'on tient compte que l'exploration du fil avant tout chauffage avait révélé des forces électromotrices variant de + 0,01 à - 0,01 millivolt, il apparaît bien que l'effet Ludwig-Soret se fait nettement sentir sur les fils de platine rhodié et qu'il y a là une cause d'erreur dont il faut se méfier pour les mesures de températures très précises.

#### d. — Alliage de cuivre et d'aluminium

$\text{Cu}=90$ ,  $\text{Al}=10$  (bronze d'aluminium)

Le diagramme d'équilibre des alliages de cuivre et d'aluminium est donné dans la figure 31. On voit



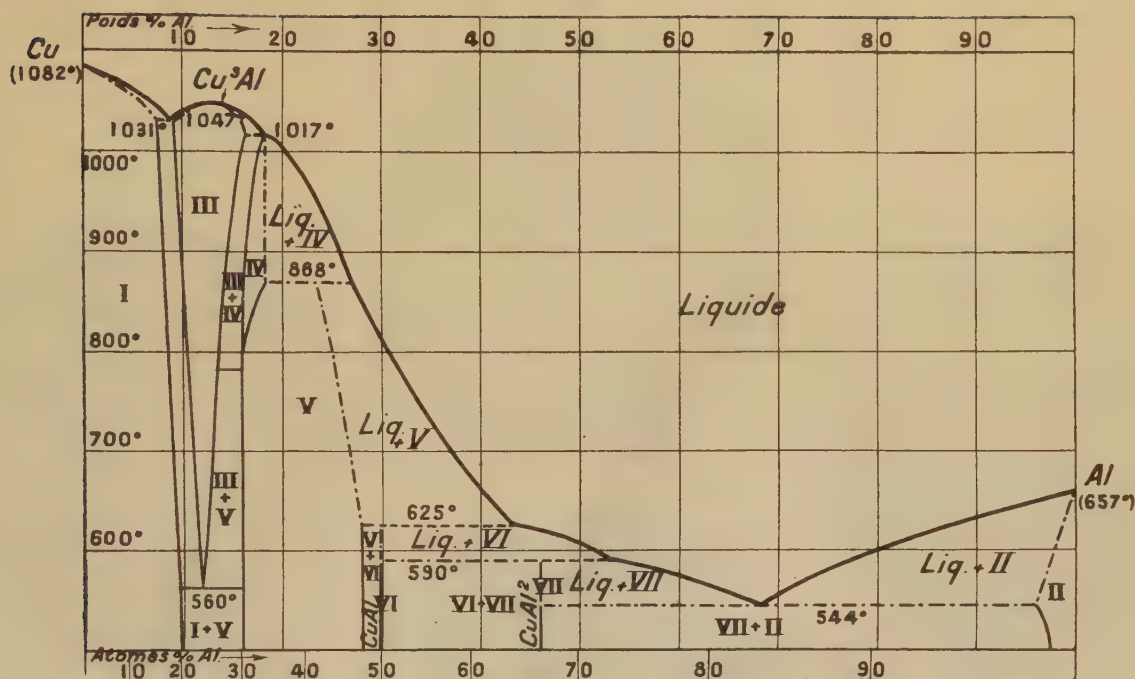


Fig. 31. — Diagramme d'équilibre thermique des alliages de cuivre et d'aluminium.

que l'alliage à 10 % d'aluminium est formé de deux constituants jusqu'à 900° environ. Il a semblé intéressant de soumettre à un gradient de température un tel alliage constitué de deux phases.

Dans une barre laminée de bronze d'aluminium ayant la composition :

Cu=89,80  
Mn=0,54  
Al+Fe=différence.

on tourna un barreau de 4 millimètres de diamètre et 103 millimètres de longueur. Ce barreau, monté dans un support convenable, fut chauffé dans sa partie médiane par un bec Bunsen réglé de manière à porter le barreau en cette partie à 800°. La durée du chauffage fut de 360 heures. Après chauffage, les différents échantillons indiqués sur la figure 32 furent prélevés pour analyse et micrographiés.

La microphoto 33 représente la structure d'une extrémité du barreau : Constituant  $\alpha$  et eutectoïde  $\beta$  ( $\alpha+\gamma$ ) résolu à 200 diamètres. Les microphotos 34 (grossissement 200 diamètres) et 35 (grossissement 500 diamètres) montrent la structure dans une région intermédiaire entre la partie chauffée et l'extrémité. Il n'existe plus que la phase  $\alpha$  seule.

Dans la région médiane, portée à 800° on distingue à nouveau les deux constituants  $\alpha$  et  $\beta$  (microphotos 36 et 37). De l'examen de ces micropho-

tographies, on aurait pu conclure à des différences importantes de composition; l'analyse révéla qu'il n'en était rien. En effet, on obtint :

Partie médiane chauffée à 800° : Cu=89,80 %  
Partie intermédiaire à constituant  $\alpha$  seul : Cu=89,80 %

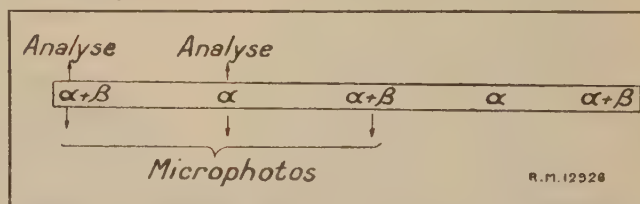


Fig. 32. — Microstructure et prélèvement des échantillons en divers points d'une barrette de bronze d'aluminium.

Le phénomène paraissait donc être une modification structurale due au chauffage prolongé dans une zone de température comprise entre 800 et 200°, chauffage amenant l'alliage à un état structural stable. La structure à deux constituants devait donc être obtenue à nouveau en chauffant l'alliage vers 800° et en refroidissant rapidement. C'est ce que l'expérience vérifia. L'échantillon constitué d'une seule phase (microphotos 34 et 35) chauffé à 800° pendant dix minutes et refroidi à l'air donna après ce traitement l'aspect représenté par la microphoto 39, c'est-à-dire la structure  $\alpha+\beta$ . La mi-

ATTAQUES AU PERCHLORURE

DE FER ACIDE



Fig. 34. — Grossissement 200.



Fig. 33. — Grossissement 200.



Fig. 35. — Grossissement 500.

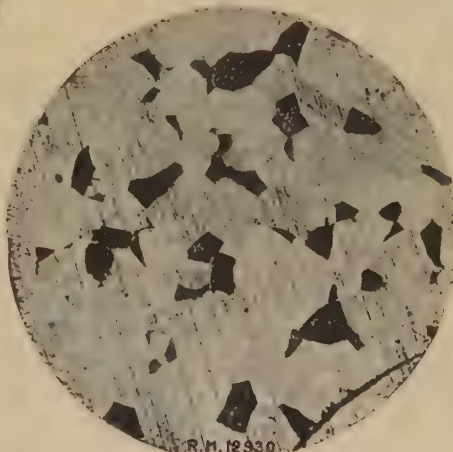


Fig. 36. — Grossissement 74.

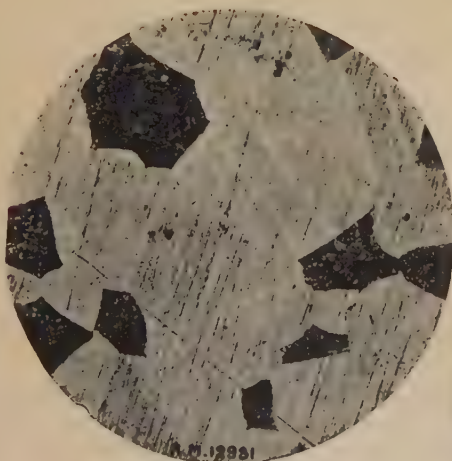


Fig. 37. — Grossissement 200.

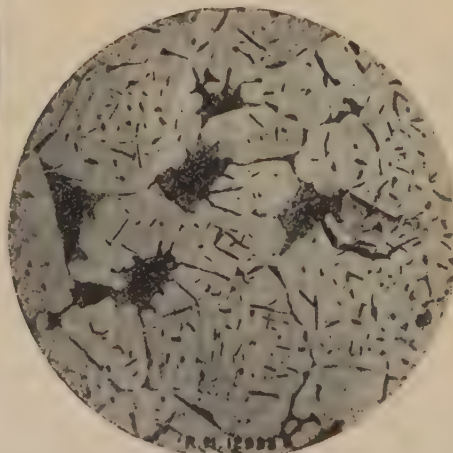


Fig. 38. — Grossissement 165.  
Echantillon des figures 36 et 37 chauffé  
à 800° et refroidi à l'air.

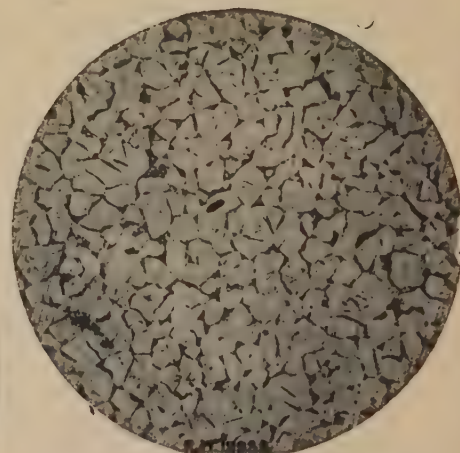


Fig. 39. — Grossissement 165.  
Echantillon des figures 34 et 35 chauffé  
à 800° et refroidi à l'air.

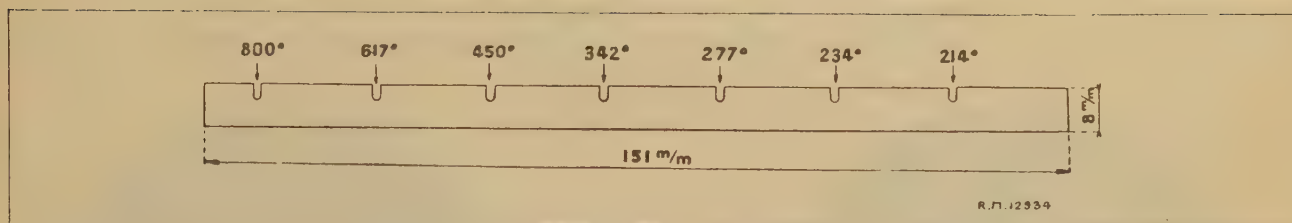


Fig. 40. — Températures en différents points de la barrette de bronze d'aluminium chauffée inégalement pendant 375 heures.

crophoto 38 montre l'aspect de la partie médiane du barreau après chauffage à 800° et refroidissement à l'air.

Quoique ce phénomène soit tout à fait différent de l'effet Ludwig-Soret, il nous a semblé utile de déterminer exactement la température à laquelle un séjour prolongé amenait la transformation de la structure  $\alpha + \beta$  en la structure  $\alpha$  pure. Pour cela, un barreau du même alliage que le précédent fut utilisé après avoir été recuit à 650° pendant 30 minutes et refroidi à l'air. Ce barreau de 8 millimètres de diamètre et 150 millimètres de longueur portait 7 trous de 2 millimètres de diamètre et 4 millimètres de profondeur (fig. 40) dans lesquels pouvait être placé un couple thermo électrique platine-platine rhodié en fils de 2 dixièmes de millimètre. Une extrémité du barreau était placée dans la flamme d'un bec Méker alimenté de gaz à une pression constante à l'aide d'un régulateur. La température aux divers points, en régime de chauffage,

est indiquée sur la figure 40. La durée du chauffage fut de 375 heures.

Les microphotos 41 à 46 montrent les structures obtenues après chauffage, en divers points portés à des températures différentes.

- Microphoto 41 région chauffée à 800° (1)
- Microphoto 42 région chauffée à 600°
- Microphoto 43-44 région chauffée à 480-500°
- Microphoto 45 région chauffée à 350-360°
- Microphoto 46 région chauffée à 200°

On voit que la structure à constituant  $\alpha$  seul correspond au chauffage à 480-500°.

(1) La microphoto 41 indique clairement quelle était à chaud la structure de l'extrémité portée à 800°, c'est-à-dire un mélange du constituant  $\alpha$  en gros éléments et de solution  $\beta'$  provenant de l'eutectoïde et ayant dissous un peu de constituant  $\alpha$ . C'est cette partie dissoute qui, au refroidissement, s'est séparée en petits éléments que l'on peut voir dans la masse noire d'eutectoïde  $\beta$  non résoluble ici au grossissement utilisé.

ATTAQUES AU PERCHLORURE DE FER ACIDE. BARRETTE EN BRONZE D'ALUMINIUM  
CHAUFFE 375 HEURES

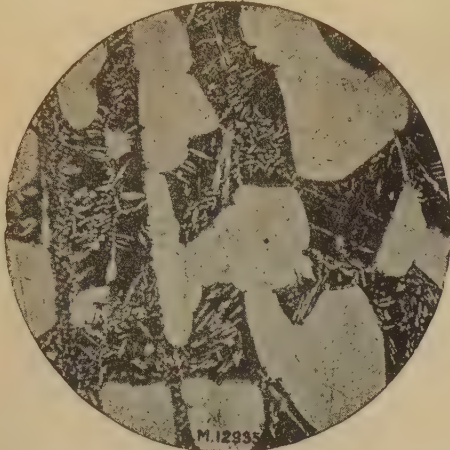


Fig. 41.

Fig. 41.  
Grossissement 74.  
Chauffé à 800°.

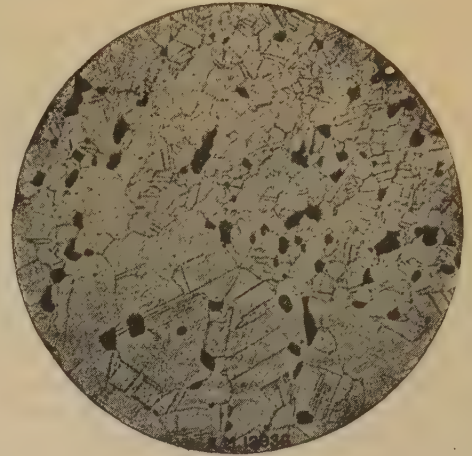


Fig. 42.

Fig. 42.  
Grossissement 74.  
Chauffé à 600°.

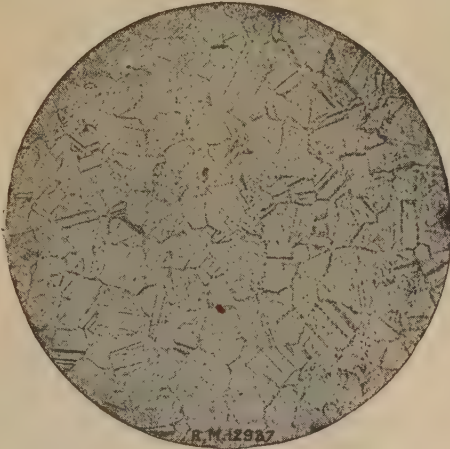


Fig. 43.

Fig. 43.  
Grossissement 165.  
Chauffé à 480-500°.



Fig. 44.

Fig. 44.  
Grossissement 430.  
Chauffé à 480-500°.

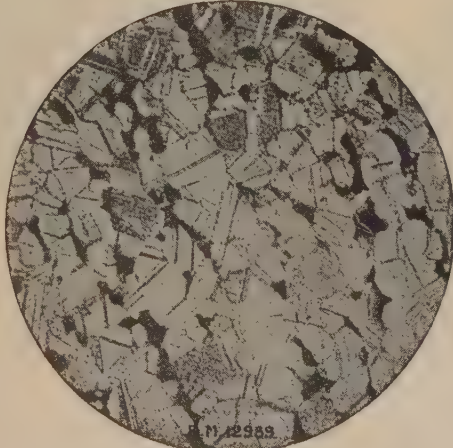


Fig. 45.

Fig. 45.  
Grossissement 165.  
Chauffé à 350-360°.

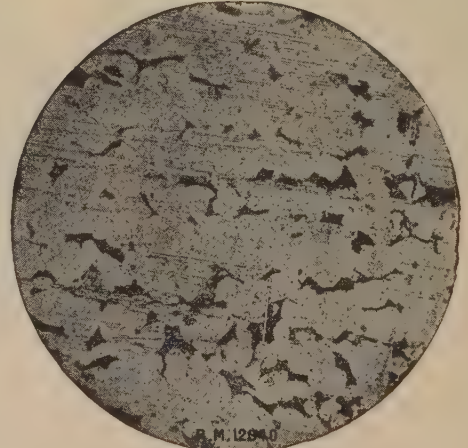


Fig. 46.

Fig. 46.  
Grossissement 165.  
Chauffé à 200°.

## CHAPITRE III

## ETUDE THÉORIQUE DE L'EFFET LUDWIG-SORET.

Si l'on maintient dans une solution primitivement homogène, un certain gradient de température, il s'établit des différences de composition entre les divers points portés à des températures différentes : une hétérogénéité de température a pour résultat une hétérogénéité dans la composition. Ce fait est bien établi expérimentalement pour les mélanges de

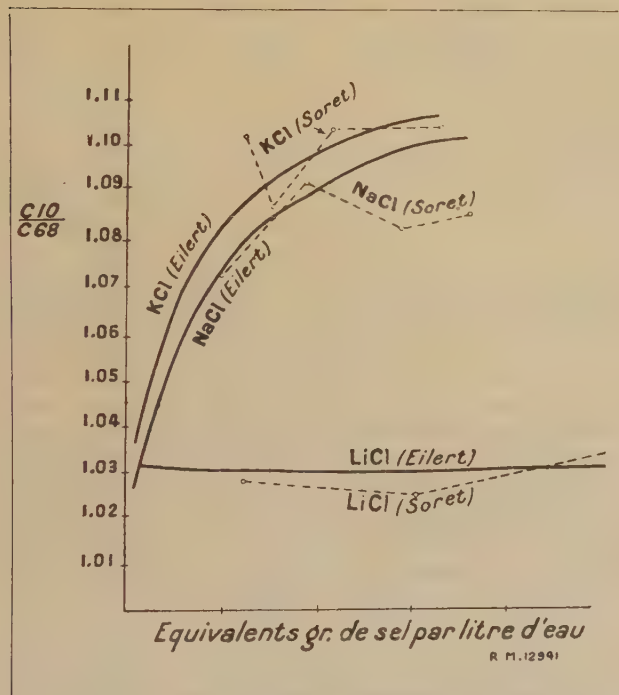


Fig. 47. — Comparaison des résultats obtenus par Soret et Eilert.

gaz, les solutions liquides (solutions usuelles liquides à la température ordinaire et alliages métalliques dans mes expériences) et les solutions solides (alliage de plomb et de thallium).

L'expérience montre aussi qu'à une distribution donnée quelconque de la température correspond un état stationnaire obtenu au bout d'un temps plus ou moins long. Le temps nécessaire pour obtenir l'état stationnaire dépend de la nature de la solution et du dispositif expérimental utilisé. L'expérience donne des couples de valeurs de concentrations correspondant à des couples de valeurs de la température. Quand l'état stationnaire est atteint, une

solution de concentration  $c_1$  à la température  $t_1$  est toujours en présence, à  $t_2$ , avec une solution de même concentration  $c_2$ , cela quel que soit le dispositif expérimental utilisé. Ce premier résultat important est bien donné par la comparaison des expériences de Soret (1881) et de celles d'Eilert (1914) sur les solutions aqueuses de K Cl, Na Cl et de Li Cl. La figure 47 reproduit les résultats obtenus par ces deux auteurs pour des intervalles de température du même ordre : Soret  $t_1 = 20^\circ$ ,  $t_2 = 80^\circ$  ; Eilert  $t_1 = 10^\circ$ ,  $t_2 = 68^\circ$ . Il importe de remarquer que les appareils utilisés étaient très différents : Soret employait des tubes de 30 centimètres de longueur et 2 centimètres de diamètre ; l'appareil d'Eilert, très bien étudié pour obtenir rapidement l'équilibre, avait un diamètre de 5 centimètres et la chute de température se faisait sur une longueur d'environ 2 centimètres. Les résultats concordent assez bien, surtout si l'on tient compte des difficultés qu'offrait l'appareil de Soret pour éviter le mélange des différentes couches de liquide au moment de leur séparation. Rappelons aussi qu'Eilert trouvait le même état stationnaire final, pour un gradient de température déterminé, en partant, soit d'une solution homogène, soit d'une colonne liquide résultant de la superposition de deux solutions de concentrations très différentes, ces concentrations étant respectivement plus grande et plus petite que les concentrations extrêmes finales à l'état stationnaire.

Les auteurs des recherches effectuées jusqu'ici ont déterminé le rapport  $\frac{c_1}{c_2}$  des concentrations correspondant aux températures  $t_1$  et  $t_2$  ; ils ont aussi comparé le rapport  $\frac{c_1}{c_2}$  au rapport  $\frac{T_2}{T_1}$  des températures absolues auquel il devrait être égal d'après la théorie de Van't Hoff. Il a été indiqué déjà que ces rapports diffèrent beaucoup suivant la solution étudiée.

Mais la question peut être envisagée à un autre point de vue, plus fécond. Je me limiterai dans ce qui suit, aux cas des mélanges binaires et ternaires liquides (ou solides) (1), sous pression constante.

(1) Nous laissons de côté le cas des mélanges gazeux dont les conditions d'équilibre statistique peuvent être recherchées par la théorie cinétique. D'ailleurs, la représentation graphique que nous indiquons ici paraît applicable également aux mélanges de gaz.

Soit d'abord un mélange homogène de deux corps A et B.

La figure 48 représente un domaine à une phase de ce mélange en coordonnées  $c$  et  $t$ ,  $c$  étant la concentration en un des corps et  $t$  la température. Le résultat d'une expérience est donné par deux couples de valeurs de  $c$  et de  $t$ ,  $(c_1, t_1)$  et  $(c_2, t_2)$ ; les deux points représentatifs peuvent être portés sur le diagramme. Le point  $(c_1, t_1)$  étant fixé, à  $t_2$  correspond une valeur de  $c_2$  et une seule. Si l'on fait varier  $t_2$  le point figuratif  $(c_2, t_2)$  décrit une courbe  $c=f(t)$  (1). Je propose de nommer cette courbe, courbe d'état stationnaire anisotherme dans un domaine à une phase.

Par chaque point du plan passe une de ces courbes et une seule, sauf peut-être en quelques points singuliers.

La figure 49 représente schématiquement un diagramme d'équilibre thermique simple constitué des lignes (liquidus, solidus, lignes de transformation dans le solide) qui limitent les différents domaines.

On a fait figurer en traits pleins quelques courbes d'état stationnaire anisotherme dans le liquide et dans les solutions solides voisines de A et de B.

Le phénomène de Ludwig et Soret n'a pas été étudié jusqu'ici dans les mélanges ternaires mais on

peut concevoir pour de tels mélanges de trois corps A, B et C, une représentation graphique analogue à celle proposée pour les mélanges binaires. Suivant les conventions habituelles la composition d'un

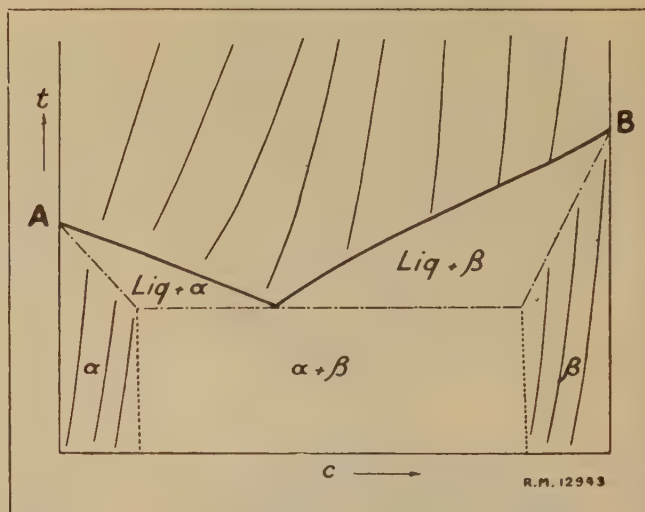


Fig. 49. — Représentation schématique de courbes d'état stationnaire anisotherme dans une solution liquide et dans deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ .

mélange serait représentée par la projection du point figuratif sur un triangle placé dans un plan de référence, l'axe des températures étant une perpendiculaire à ce plan. Les limites des différents domaines seraient alors des surfaces. En chaque point d'un domaine à une phase, passe vraisemblablement une courbe d'état stationnaire anisotherme définie par les deux équations :

$$f(a, b, t) = 0$$

$$f'(a, b, t) = 0,$$

$a$  et  $b$  étant les concentrations en A et en B.

L'effet Ludwig-Soret serait donc entièrement connu si l'on possédait ces réseaux de courbes pour les différents mélanges. J'ai cherché à déterminer ce réseau pour les alliages de plomb et d'étain à l'état liquide. Il importe toutefois de remarquer qu'un certain état stationnaire final peut être obtenu en partant d'un mélange ayant une composition quelconque comprise entre  $c_1$  et  $c_2$  (pour un mélange binaire). L'état final n'est pas

tion se ferait alors sentir sur la portion portée à  $t_2$  et non sur la grande masse à  $t_1$ .

Les courbes figure 10 du travail d'Eilert (loc. cit.) permettraient de tracer le faisceau  $c=f(t)$  pour les solutions aqueuses de sucre de canne contenant jusqu'à 1,6 équivalent grammes de sucre par litre. Chaque courbe d'état stationnaire anisotherme serait déterminée par trois points d'ordonnées 10, 68 et 80°.

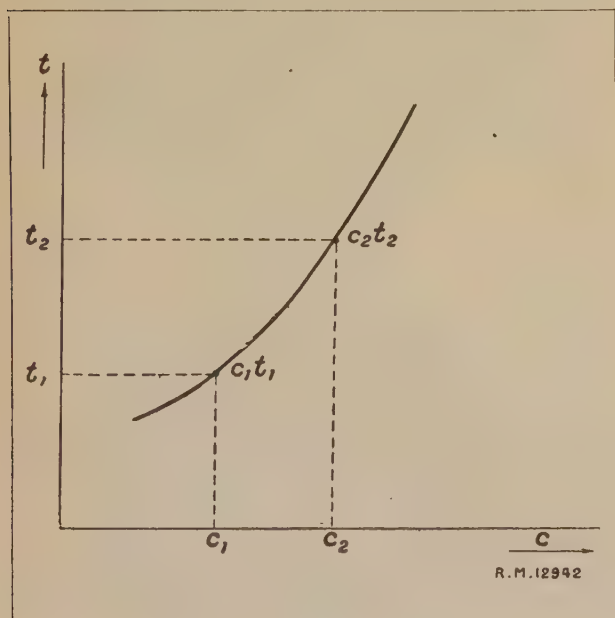


Fig. 48.

(1) En réalité, il serait malaisé d'expérimenter en maintenant fixe  $c_1$ ,  $t_1$  et en faisant varier  $t_2$ . On pourrait y parvenir en réalisant une grande masse de solution de concentration  $c_1$  maintenue à  $t_1$  et communiquant avec une petite masse de solution portée à  $t_2$ . La variation de concentra-

entièrement déterminé par la connaissance du mélange primitif et des températures extrêmes, la connaissance de la température de la solution en chaque point et de la masse à chaque température est aussi nécessaire. Pour le cas simple d'un tube cylindrique dont des longueurs égales sont portées aux températures extrêmes, la conception primi-

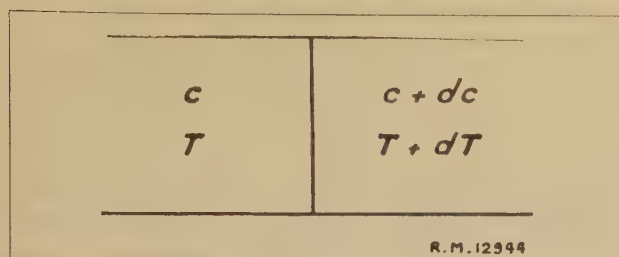


Fig. 50.

tive  $c$  est sensiblement équidistante des concentrations finales  $c_1$  et  $c_2$ .

*Etude théorique de la fonction  $c=f(t)$  dans les mélanges binaires.*

Dans la théorie de Van't Hoff, les courbes  $c=f(t)$  seraient des branches d'hyperbole. En effet, on a, avec la notation classique :

$$p = RT_1 c_1 = RT_2 c_2 \\ \text{ou } Tc = \text{constante}$$

Les courbes d'état stationnaire anisotherme seraient alors les courbes d'égale pression osmotique.

Mais l'hypothèse de la constance de la pression osmotique dans une colonne de solution ne semble pas vérifiée par l'expérience.

Il est naturel de chercher à lier les migrations de matière qui constituent l'effet Ludwig-Soret aux phénomènes thermiques accompagnant la dilution des solutions, mais on peut se demander s'il est permis d'appliquer les lois de la thermodynamique à un système dont tous les points ne sont pas à la même température.

Isolons, lorsque l'état stationnaire est atteint, deux tranches voisines 1 et 2 d'une colonne de solution (de A dans B) dont les concentrations sont  $c$  et  $c+dc$  et les températures  $t$  et  $t+dt$  (fig. 50).

Elevons la température de la tranche 2 d'une quantité infiniment petite par rapport à  $dt$ . Il y aura variation infiniment petite de la concentration et l'on peut considérer cette variation comme due à la migration du corps A par exemple : il y aura passage de A de 2 en 1. De même, si l'on abaisse la température de 1 d'une quantité infiniment petite. Si, au contraire, on élève la température de 1 ou si l'on abaisse celle de 2, il y aura passage de

A de 1 en 2. Ces modifications présentent donc des caractères analogues à ceux des modifications réversibles et il est intéressant de chercher à leur appliquer la loi de constance de l'entropie pour un système isolé (1). En somme, dans cette manière de voir, l'effet Ludwig-Soret est divisé en deux parties : 1° une partie irréversible qui est le passage du flux calorifique de la partie chaude à la partie froide, partie qui existe seule dans un corps pur inégalement chauffé; 2° une partie supposée réversible qui est liée aux variations de concentrations. Il y a donc en quelque sorte une double hypothèse : qu'il existe une partie du phénomène exactement réversible et que cette partie n'est pas influencée, quand l'état stationnaire est atteint, par le transport irréversible de chaleur.

C'est ce raisonnement, aucunement rigoureux, que je développerai, me proposant de le soumettre au calcul et d'en comparer les conclusions aux résultats obtenus expérimentalement.

Considérons donc deux récipients  $r_1$  et  $r_2$  (fig. 51) entourés respectivement de réservoirs de chaleur  $R_1$  et  $R_2$  de capacité calorifique infinie, aux températures absolues  $T$  et  $T+dT$ . Le récipient  $r_1$  est rempli de solution (des deux corps A et B) de concentration  $c$  en A. Les deux récipients  $r_1$  et  $r_2$  communiquent par un conduit idéal par lequel ne se fait pas d'échange de chaleur. Les masses de solution contenues dans  $r_1$  et  $r_2$  sont suffisantes pour que l'addition ou la soustraction d'une molécule de A ne cause pas de variation de concentration, plus exactement pour que cette variation soit infiniment petite par rapport à  $dc$ . La solution de con-

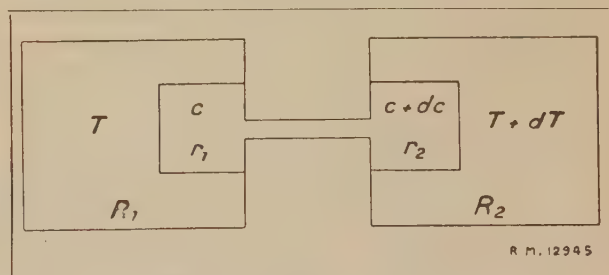


Fig. 51.

centration  $c$  à  $T$  est en équilibre, au sens défini plus haut, avec la solution de concentration  $c+dc$  à  $T+dT$ . Le système réservoirs et récipients est

(1) Il semble bien que cette manière de voir soit conforme à l'opinion de Gibbs sur l'application des lois de la thermodynamique aux systèmes composés de parties à des températures différentes. Voir : Sur l'équilibre des systèmes chimiques. Traduction Henry Le Chatelier. Gauthier-Villars, éditeurs, page 5 et 6.

supposé isolé. Nous ferons passer une molécule de A de  $r_1$  en  $r_2$  et nous exprimerons que, pour cette modification réversible, la variation d'entropie du système est nulle.

1° Variation d'entropie des réservoirs  $R_1$  et  $R_2$ .

Pour  $R_1$  : Soit  $Q$  la chaleur de dilution moléculaire de A dans la solution de concentration  $c$  à la température  $T$ .

La séparation d'une molécule de A dans  $r_1$  cause la variation d'entropie  $-\frac{Q}{T}$ .

L'extraction de la molécule de A de  $r_1$  ne fait pas varier l'entropie de  $R_1$ .

Pour  $R_2$  : L'échauffement d'une molécule de A de  $T$  à  $T+dT$  fait varier l'entropie de  $R_2$  de  $\frac{K dT}{T+dT}$  ( $K$  capacité calorifique moléculaire de A.)

L'addition d'une molécule de A à la solution de concentration  $c+dc$  à  $T+dT$  fait varier l'entropie de  $R_2$  de :

$$\frac{Q + \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{\partial Q}{\partial c} dc}{T + dT}$$

D'où, pour l'ensemble des réservoirs, une variation d'entropie

$$-\frac{(Q + K dT)}{T} + \frac{Q + \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{\partial Q}{\partial c} dc}{T + dT} = -\frac{Q dT}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \frac{\partial Q}{\partial c} dc - \frac{K dT}{T + dT}$$

2° Variation d'entropie des récipients  $r_1$  et  $r_2$ .

Une molécule de A est passée de la solution de concentration  $c$  à  $T$  à la solution de concentration  $c+dc$  à  $T+dT$ . Si l'on appelle  $E_A$  l'entropie d'une molécule de A dans la solution, la variation considérée s'écrit :

$$\frac{\partial E_A}{\partial T} dT + \frac{\partial E_A}{\partial c} dc$$

La condition d'équilibre est donc :

$$-\frac{Q dT}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \frac{\partial Q}{\partial c} dc - \frac{K dT}{T + dT} + \frac{\partial E_A}{\partial T(c)} dT + \frac{\partial E_A}{\partial c(T)} dc = 0$$

Mais on voit facilement que :

$$\frac{\partial E_A}{\partial T(c)} dT = \frac{K dT}{T} - \frac{1}{T} \frac{\partial Q}{\partial T} dT$$

$$\frac{\partial E_A}{\partial c(c)} dc = -\frac{1}{T} \frac{\partial Q}{\partial c} dc - \frac{1}{T} \frac{\partial \Psi(A)}{\partial c} dc$$

$\Psi_A$  étant l'énergie utilisable d'une molécule de A dans la solution.

La condition d'équilibre se réduit donc à

$$-\frac{Q dT}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial \Psi_A}{\partial c} dc = 0$$

$$\text{ou} \quad \frac{Q dT}{T} = -\frac{\partial \Psi_A}{\partial c} dc \quad (1)$$

On peut d'ailleurs établir l'expression (1) beaucoup plus facilement par la considération du cycle suivant :

Deux récipients  $r_1$  et  $r_2$  contiennent, comme plus haut, des solutions de concentrations respectives  $c$  et  $c+dc$  en équilibre à  $T$  et  $T+dT$  (fig. 52).

Ces deux récipients communiquent par un conduit qui peut être fermé à volonté.

Les deux récipients étant à la température  $T$  et le conduit fermé, on porte  $r_2$  de  $T$  à  $T+dT$ , puis ouvrant le conduit, on fait passer (réversiblement) une molécule de A de  $r_1$  dans  $r_2$ . On ferme le conduit; on refroidit  $r_2$  de  $T+dT$  à  $T$ , puis on ferme le cycle en faisant passer par voie isotherme et réversible une molécule de A de  $r_2$  à  $r_1$ . Avec les notations employées plus haut, on écrit donc directement :

$$\frac{Q dT}{T} = -\frac{\partial \Psi_A}{\partial c} dc$$

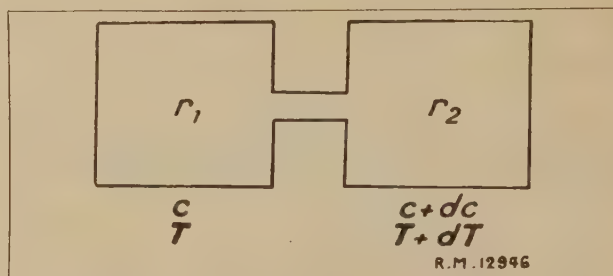


Fig. 52.

$$\text{ou} \quad \frac{dc}{dT} = -\frac{Q}{T} \frac{1}{\frac{\partial \Psi_A}{\partial c}} \quad (2)$$

Telle est l'équation différentielle du faisceau de courbes  $c=f(t)$ . Il est intéressant d'exprimer  $\frac{\partial \Psi_A}{\partial c}$  en fonction de la tension de vapeur du corps A. Si l'on appelle  $p$  la tension de vapeur de A à  $T$ ,  $V$  le volume d'une molécule gramme de ce corps à l'état de vapeur saturante à  $T$ , on a :

$$-\frac{\partial \Psi_A}{\partial c} dc = V \frac{\partial p}{\partial c} dc$$

donc (3) :

$$\frac{dc}{dT} = \frac{Q}{VT} \frac{\partial p}{\partial c} \quad (3)$$

De cette expression, on peut tirer les conséquences suivantes :

(1) Nous avons appris, après avoir établi cette expression, qu'elle avait déjà été obtenue par Eastmann en 1926 (loc. cit.) par une méthode à peine différente, au cours d'un travail théorique sur l'équilibre d'un système non isotherme. Mais cet auteur ne l'a pas confrontée à l'expérience.

1° L'effet Ludwig-Soret ne doit pas se produire quand la chaleur de dilution est nulle, ce qui ne peut avoir lieu que pour des valeurs isolées de la concentration et de la température.

2° On pourrait s'attendre à ce que la théorie de Van't Hoff représente d'autant mieux les faits que les solutions sont plus diluées. Or, pour la plupart des solutions, le rapport  $\frac{c_1}{c_2}$  des concentrations des parties froide et chaude tend vers 1 lorsque la dilution tend vers l'infini, et non vers le rapport  $\frac{T_2}{T_1}$  des températures absolues.

La théorie proposée ici rend compte de ce fait. Dans une solution suffisamment diluée, le milieu thermodynamique est pratiquement constant, donc la chaleur de dilution nulle (1). D'autre part,  $\frac{\partial p}{\partial c}$  reste fini. En effet, la tension de vapeur d'une solution à milieu thermodynamique constant varie proportionnellement au rapport moléculaire (2). Il s'ensuit que  $\frac{Q}{\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)}$  tend vers 0, de même que  $\frac{dc}{dT}$  pour une solution très diluée.

#### *Sens de l'effet Ludwig-Soret.*

Les équations (1), (2) ou (3) paraissent à première vue indiquer le sens de l'effet Ludwig-Soret. Il semble bien toutefois qu'il n'en soit rien au moins dans un grand nombre de cas.

Soit en effet un mélange homogène liquide de deux corps A et B qui peut être considéré ou comme une solution de A dans B, ou comme une solution de B dans A. Dans le premier cas, on appellera chaleur de dilution  $Q_1$  de la solution de concentration  $c_1$  en B la chaleur dégagée par l'addition d'une molécule de B à une masse infinie de solution et l'on aura :

$$\frac{dc_1}{dT} = \frac{Q_1}{V_1 T \frac{\partial p}{\partial c_1} (B)}$$

$V_1$  étant le volume d'une molécule gramme de B à l'état de vapeur à T,  $\frac{\partial p}{\partial c_1}$  la dérivée partielle de la tension de vapeur de B à T.

Dans le second cas, la chaleur de dilution  $Q_2$  de la solution de concentration  $c_2$  en A est la chaleur

dégagée par l'addition d'une molécule de A à une masse infinie de solution. On a de même :

$$\frac{dc_2}{dT} = \frac{Q_2}{V_2 T \frac{\partial p}{\partial c_2} (A)}$$

Le dénominateur du second membre est toujours positif  $\frac{dc_1}{dT}$  et  $\frac{dc_2}{dT}$  ont donc le signe des chaleurs de dilution  $Q_1$  et  $Q_2$ . Mais  $Q_1$  et  $Q_2$  n'ont pas nécessairement des sens opposés : Si à une solution quadri-normale d'acide sulfurique, on ajoute de l'eau ou de l'acide sulfurique il y a dégagement de chaleur dans l'un et l'autre cas, ce qui conduirait à un même signe pour  $\frac{dc_1}{dT}$  et  $\frac{dc_2}{dT}$ , conditions évidemment incompatibles.

Les chaleurs de dilution n'ont pas été étudiées à ce point de vue, du moins à notre connaissance. Le cas des solutions d'acide sulfurique n'est certainement pas isolé, le sens de la chaleur de dilution paraissant être conditionné par l'addition ou la soustraction d'un composant.

À défaut de principe rigoureux, il est donc nécessaire de chercher une règle donnant le sens de l'effet Ludwig-Soret. Nous passerons d'abord en revue les efforts faits dans cette voie :

1° D'après la théorie de Van't Hoff qui ne concerne d'ailleurs logiquement que les solutions diluées, la concentration en élément dissous doit toujours être plus grande dans la région froide. Non seulement cette règle n'indique pas le sens du phénomène pour des mélanges binaires formés de proportions sensiblement égales des deux composants, mais nos propres expériences sur les alliages de plomb et d'étain l'infirmant pour les solutions relativement diluées d'étain dans le plomb.

2° En 1888, M. Henry Le Chatelier (1) avait suggéré l'emploi du principe du déplacement de l'équilibre pour la prévision de l'effet Ludwig-Soret. Le sens du phénomène eût été régi par le sens des chaleurs de dilution.

M. Henry Le Chatelier a bien voulu nous indiquer tout récemment qu'il n'avait pas poussé l'application du principe du déplacement de l'équilibre aux dissolutions inégalement chauffées parce que, dans ce cas, on ne peut faire aucun raisonnement

(1) Annales des Mines, mars et avril 1888. M. H. Le Chatelier a signalé dans ce travail la formation du natron dans les lacs d'Egypte et du sulfate de sodium dans les chotts d'Algérie comme application des changements de concentration sous l'influence de variations de température. Le chlorure de calcium se diffuse dans la profondeur du sol vers les parties froides.

(1) Washburn. Principes de chimie physique, page 180.  
(2) Dito, pages 189 à 191.

rigoureux, la chaleur se diffusant constamment des parties chaudes aux parties froides. D'après ce savant, il y a lieu seulement de raisonner par analogie, mais on ne peut en tirer de conclusions certaines.

3° Benedicks (loc. cit.) rattache l'effet Ludwig-Soret au « principe de la paroi chaude ». Il s'exprime ainsi :

« Cette action (de la paroi chaude) nous apprend que, partant d'une solution homogène, une nouvelle phase se sépare au point de température plus élevée. La séparation d'une nouvelle phase implique généralement la concentration préalable en constituant qui prédomine dans la nouvelle phase. »

Il ne semble pas qu'on puisse déduire de ce raisonnement une règle indiquant le sens du phénomène.

4° Pour Smith, comme il a déjà été indiqué, le constituant qui se concentre dans la partie froide est celui qui, ajouté au mélange considéré, abaisse son point de fusion (autrement dit le corps dissous).

Cette règle diffère peu de celle de Van't Hoff. On en déduit logiquement que l'effet Ludwig-Soret ne se produit pas pour un mélange homogène de composition eutectique. Mes expériences sur l'eutectique plomb-étain infirment formellement cette manière de voir.

Je me suis donc livré à un examen approfondi des résultats obtenus jusqu'ici sur les solutions usuelles (travaux d'Eilert) et j'ai cherché à en déduire une règle s'appliquant aussi bien à ces solutions qu'aux alliages étudiés par nous. Ce qui suit s'applique à des expériences faites en tubes verticaux (1). Les quelques résultats obtenus dans des tubes horizontaux, encore trop divergents et incertains, rendent prématuré tout essai de généralisation.

Eilert a indiqué, dans le résumé de ses recherches, que toujours pour ses expériences, relatives à des solutions peu concentrées, la concentration était plus élevée dans la partie froide que dans la partie chaude. Ceci n'est vrai que parce que la concentration est rapportée au volume. Si l'on examine attentivement les résultats qu'il a publiés, on constate que, dans certains cas, quoique la condition précédente soit réalisée, il y a eu migration du

corps dissous de la partie froide vers la partie chaude. C'est ce qui se produit en particulier pour les solutions d'acide acétique dans le nitrobenzène. Cette divergence qui à première vue semble paradoxale, s'explique simplement si l'on tient compte de la différence des volumes spécifiques des solutions froide et chaude. Si l'on rapporte la concentration à l'unité de masse, de solvant par exemple, on arrive donc à cette conclusion que même pour les solutions étudiées par Eilert, la concentration de la partie froide n'est pas toujours la plus grande, mais on remarque aussi que l'élément le plus dense s'accumule vers la partie froide, toujours placée à la partie inférieure du tube dans le dispositif vertical.

Cette règle s'applique aussi bien aux solutions étudiées par Eilert qu'aux mélanges liquides de plomb et d'étain, d'étain et de cuivre, d'étain et de cadmium, sur lesquels ont porté mes recherches expérimentales. Mentionnons toutefois que les solutions diluées de benzile dans le benzol ne paraissent pas suivre cette règle (solutions à 0,01, 0,05 et 0,10 équivalent grammes dans 1.000 grammes de benzol); par contre, dans les solutions plus concentrées en benzile, on constate bien, comme l'indique la règle, une migration du benzile de la partie chaude vers la partie froide.

Les alliages de zinc et d'étain à 66,5 et 71 % d'étain que j'ai étudiés font aussi exception à la règle.

En résumé, pour les expériences faites en tubes verticaux, le constituant le plus dense se concentre dans la partie moins chaude. Cette règle, purement empirique, souffre des exceptions, particulièrement il semble, si les densités des composants (à la température ordinaire) sont voisines.

Il semble donc que la pesanteur joue un rôle, comme d'ailleurs l'avait déjà suggéré Benedicks, dans l'effet Ludwig-Soret, mais ce rôle paraît être une simple action directrice comme tendent à le prouver les considérations suivantes :

1° On sait que les solutions homogènes soumises, à température uniforme, en de longs tubes verticaux à l'action de la pesanteur, peuvent être le siège de variations de concentrations, extrêmement faibles il est vrai, comme le montrent les calculs faits par Gouy et Chaperon (1). La variation de concentration serait proportionnelle à la longueur du tube de solution. Dans l'effet Ludwig-Soret, au contraire, la différence de concentration est indépendante de la longueur du tube (comparaison des

(1) Jusqu'ici il a été très peu expérimenté en tubes horizontaux. Benedicks a fait quelques expériences sur des solutions de NaCl et de MgCl<sup>2</sup>. Nos essais sur les alliages de plomb et d'étain quoique nombreux n'ont pas donné de résultats nets. Il est probable que les essais faits dans cette voie seraient plus fructueux sur des solutions aqueuses qui nécessitent des dispositifs plus faciles à établir que pour les solutions métalliques, parce que chauffées moins fortement.

(1) Gouy et Chaperon. Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur. Journal de Physique, 1888, p. 321. Annales de Chimie et Physique, 6<sup>e</sup> série, tome 12, p. 384.

résultats d'Eilert et de Soret mentionnée plus haut) et d'ordre de grandeur infiniment plus considérable que sous l'action seule de la pesanteur.

2° L'importance des variations de concentration apportées par un gradient de température n'est pas liée à la différence de densité du solvant et du corps dissous. L'effet est plus marqué, par exemple, pour les solutions d'acide acétique dans l'eau que pour les solutions du même acide dans le nitrobenzène.

Remarquons enfin que la règle énoncée sur le sens de l'effet Ludwig-Soret est entièrement différente de la condition d'équilibre hydrostatique dans un tube vertical inégalement chauffé. Cette condition qui impose simplement que la densité de la solution située à la partie inférieure soit plus grande que celle de la solution supérieure, peut être obtenue par migration de l'élément le plus dense dans un sens ou dans l'autre, au moins dans de certaines limites, du fait de la différence de volume spécifique causée par la différence de température.

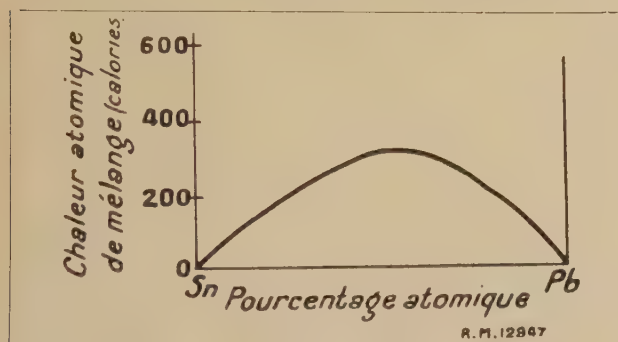


Fig. 52 bis. — Variation de la chaleur de mélange des alliages de plomb et d'étain.

#### Confrontation de la théorie établie et des résultats expérimentaux.

Malgré toutes les imperfections et les incertitudes que présente la théorie thermodynamique établie, il m'a semblé nécessaire d'en faire quelques applications et de comparer les valeurs calculées à des résultats obtenus expérimentalement. Les alliages métalliques que j'ai étudiés ne se prêtent pas au calcul car on ne connaît ni les chaleurs de dilution (1) ni les tensions de vapeur des métaux com-

(1) Les chaleurs de mélange du plomb et de l'étain ont été déterminées récemment à 350° par Masuo Kawakami (Science Reports of the Tohoku Imperial University, série I, vol. XVI, n° 8, décembre 1927). La chaleur atomique de mélange passe par un maximum pour des pourcentages atomiques sensiblement égaux de plomb et d'étain (figure 52 bis).

Il est à remarquer que la courbe de l'effet Ludwig-Soret, en fonction de la composition, présente la même forme.

posants dans les alliages. J'ai donc choisi trois solutions aqueuses :

K Cl normale  
H Cl 4N  
Na Cl 1,11 N

étudiées par Eilert et pour lesquelles j'ai pu trouver à la fois les tensions de vapeur d'eau et les chaleurs de dilution.

Les formules établies ont été appliquées sans se préoccuper du sens du phénomène, supposé régi par la règle de migration du constituant le plus dense, ici le sel ou l'acide.

#### Solution aqueuse normale de K Cl.

La composition de cette solution est en molécules-grammes K Cl, 55,55 H<sup>2</sup> O. Nous prendrons pour variable  $c$  le nombre de molécules d'eau pour une molécule de K Cl.

Chaleur de dilution à 20° :

La chaleur de dilution à 20° a été prise dans un travail de Richards et Rowe (*Journ. Am. Chem. Soc.* 1921-43-770). Ce travail donne les chaleurs dégagées par l'addition de 25, 75, 175, 375 molécules-grammes d'eau à une solution de composition K Cl, 25 H<sup>2</sup> O. Ces valeurs ont servi à la détermination graphique de la chaleur produite par l'addition d'une molécule d'eau à une masse infinie de solution K Cl, 55,55 H<sup>2</sup> O à 20°.

On trouve pour cette valeur :  $Q_{20} = -12$  joules.

Variation de la chaleur de dilution avec la température :

Cette variation peut être calculée par le théorème de Kirchoff à l'aide de la chaleur de dilution à 20° et des chaleurs spécifiques des solutions.

Soient :

$M$  une masse (très grande) de solution de concentration  $c_1$  et de chaleur spécifique  $k_1$ ,

$m$  la masse moléculaire de l'eau,

$Q_T$  la chaleur de dilution à  $T$ ,

$Q_T + dT$  la chaleur de dilution à  $T + dT$ ,

$k_2$  la chaleur spécifique de la solution provenant de l'addition de  $m$  à  $M$ .

On écrit directement :

$Q_T + (M + m)k_2 \Delta T = k_1 M \Delta T + m \Delta T + Q_T + dT$   
en prenant égale à l'unité la chaleur spécifique de l'eau.

$$\frac{Q(T + dT) - Q_T}{\Delta T} = M(k_2 - k_1) + m(k_2 - 1)$$

Or,  $k_2 - k_1$  est fonction de  $M$  : en effet, la différence des chaleurs spécifiques des solutions finale

et initiale dépend de la masse  $M$  de solution à laquelle on ajoute une molécule d'eau.

Des valeurs données par Berthelot (Mécanique chimique, t. I, p. 500) pour les solutions de  $KCl$ , on déduit que la chaleur spécifique d'une solution  $KCl$ ,  $c H^2 O$  (pour  $c$  compris entre 25 et 100) dans l'intervalle  $20-50^\circ$  est donnée par :

$$k = 0,7304 + 0,004818 c - 0,00002632 c^2,$$

ce qui donne :

$$\Delta k = 0,004818 \Delta c - 0,00005264 c \Delta c$$

La masse  $M$  de la solution peut être définie par le nombre  $N$  de molécules de  $KCl$  qu'elle contient.

$$M = 1074,6 N$$

Si l'on ajoute une molécule d'eau à cette solution, il en résulte pour  $c$  une variation  $\Delta c = \frac{1}{N}$ .

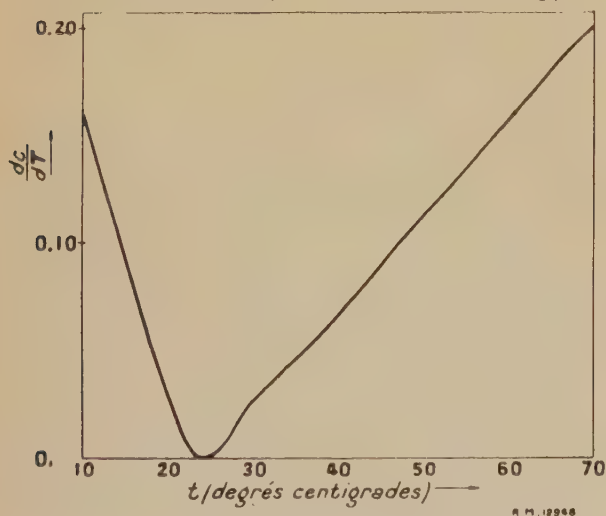


Fig. 53. — Variation de  $\frac{dc}{dT}$  en fonction de  $T$  pour la solution normale de  $KCl$ .

$$\frac{Q(T + \Delta T) - Q T}{\Delta T} = 1074,6 N \left( \frac{0,004818 - 0,00005264 c}{N} \right) +$$

Soit pour  $N$  infini :

$$\frac{Q(T + \Delta T) - Q T}{\Delta T} = 1074,6 (0,004818 - 0,00005264 c) +$$

ce qui donne finalement :

$$Q_t = -12 + 2,62 (t - 20) \text{ joules.}$$

$t$  étant la température centigrade.

Tensions de vapeur des solutions de  $KCl$  :

Les valeurs de  $\frac{\partial p}{\partial c}$  aux différentes températures

pour la solution normale de  $KCl$  ont été déterminées graphiquement en utilisant les valeurs déduites des données de Perman et T. W. Price (Trans. Farad, 8-74) à  $70, 90^\circ$  et de Lovelace, Frazer et Sease (J. Am. Chem. Soc. 1921-43-102).

Volume moléculaire de la vapeur d'eau saturée : A été emprunté aux tables de Landolt et Bornstein et corrigé en tenant compte de la tension de vapeur de la solution qui diffère légèrement de la tension de vapeur de l'eau pure.

Ces différentes données ont servi au calcul de  $\frac{dc}{dT}$  de 10 en  $10^\circ$ , de 10 à  $70^\circ$ . Elles figurent, de même que les valeurs de  $\frac{dc}{dT}$  dans le tableau suivant :

| $t$<br>degrés<br>centigr. | $Q$<br>(joules) | $V$<br>(litres) | $T$<br>absolue | $\frac{\partial p}{\partial c}$<br>$\frac{m}{m}$ de Hg | $\frac{dc}{dT}$ |
|---------------------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------------------------------------------------|-----------------|
| 10                        | — 38,2          | 2043            | 283            | 0,003                                                  | 0,16            |
| 20                        | — 12            | 1091            | 293            | 0,01                                                   | 0,028           |
| 24,5                      | 0               |                 |                |                                                        |                 |
| 30                        | 14,2            | 614,5           | 303            | 0,02                                                   | 0,028           |
| 40                        | 40,4            | 362,3           | 313            | 0,04                                                   | 0,066           |
| 50                        | 66,6            | 217,9           | 323            | 0,062                                                  | 0,113           |
| 60                        | 92,8            | 138,8           | 333            | 0,094                                                  | 0,160           |
| 70                        | 119             | 91,45           | 343            | 0,14                                                   | 0,202           |

Avec les unités employées pour  $Q, V \frac{\partial p}{\partial c}$  on a :

$$\frac{dc}{dT} = \frac{10}{1,134} \frac{Q}{VT \frac{\partial p}{\partial c}}$$

La figure 53 représente la courbe des variations de  $\frac{dc}{dT}$  en fonction de  $T$  dans l'intervalle  $10-68^\circ$ .

Si l'on appelle  $c_{10}$  et  $c_{68}$  les valeurs de  $c$  des solutions en équilibre aux températures de 10 et  $68^\circ$  provenant de la solution normale de  $KCl$ , on a :

$$c_{68} - c_{10} = \int_{10^\circ}^{68^\circ} \frac{dc}{dT} dT$$

Cette expression peut être obtenue par une mesure d'aire sur la figure 53. On trouve  $c_{68} - c_{10} = 4,75$ ,

ce qui donne pour  $\frac{c_{68}}{c_{10}}$  la valeur 1,086. Or, Eilert a trouvé expérimentalement pour ce rapport la valeur 1,057.

La théorie de Van't Hoff donne la valeur 1,18.

La figure 54 représente la courbe d'état stationnaire anisotherme tracée à l'aide des données qui figurent plus haut.

### Solution d'acide chlorhydrique 4N.

HCl, 13,88 H<sup>2</sup>O. Avec les mêmes notations que plus haut, on obtient :

Chaleur de dilution à 20°.

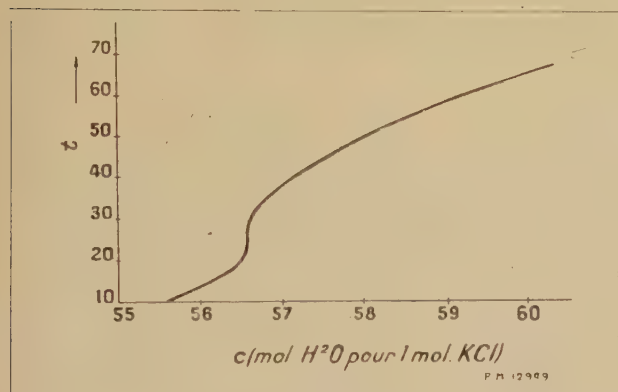


Fig. 54. — Courbe calculée  $c=f(t)$  pour la solution normale de KCl.

Les résultats de Richards et Rowe (Journ. Am. Chem. Soc. 1920-42-1621) conduisent, pour la chaleur de dilution, à l'équation :

$$\frac{Q}{4,18} = 71,85 - 3,268c + 0,03231c^2$$

Soit pour  $Q_{20} = 248$  joules.

Variation de la chaleur de dilution avec la température.

Chaleur spécifique : Les données de W. N. S. Tucker (Roy. Soc. London 1915-215-319) peuvent être représentées par :

$$k = 0,4539 + 0,0347c - 0,0008206c^2$$

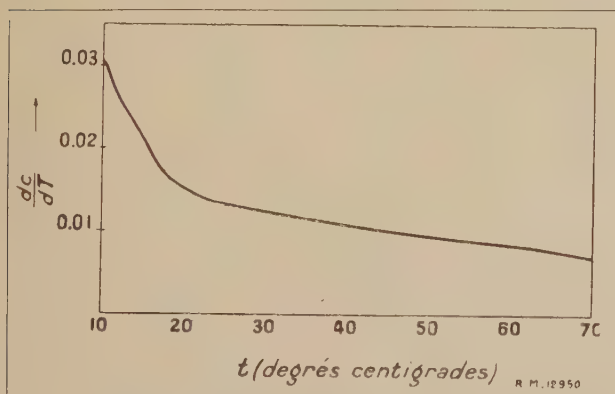


Fig. 55. — Variation de  $\frac{dc}{dT}$  en fonction de T pour la solution 4 N d'acide chlorhydrique.

pour c compris entre 9,12 et 18,50. On en déduit :

$$Q_t = 248 - 2,44(t - 20)$$

### Tensions de vapeur.

Obtenues à l'aide des données de R. T. Wilson (J. Ind. Eng. Chem. 1921-13-326) par interpolation graphique.

Les éléments et les résultats du calcul de  $\frac{lc}{dT}$  sont rassemblés dans le tableau suivant :

| t<br>degrés<br>centigr. | Q<br>(joules) | V<br>(litres) | T<br>absolue | $\frac{\partial F}{\partial c}$<br>m/m de Hg | $\frac{dc}{dT}$ |
|-------------------------|---------------|---------------|--------------|----------------------------------------------|-----------------|
| 10                      | 272,4         | 1953,4        | 283          | 0,12                                         | 0,0307          |
| 20                      | 248           | 1385          | 293          | 0,30                                         | 0,0152          |
| 30                      | 233,6         | 666           | 303          | 0,64                                         | 0,0130          |
| 40                      | 199,2         | 400,8         | 313          | 1,06                                         | 0,0112          |
| 50                      | 174,8         | 252,4         | 323          | 1,65                                         | 0,0097          |
| 60                      | 150,2         | 166,1         | 333          | 2,44                                         | 0,0083          |
| 70                      | 126           | 112,3         | 343          | 3,78                                         | 0,0065          |

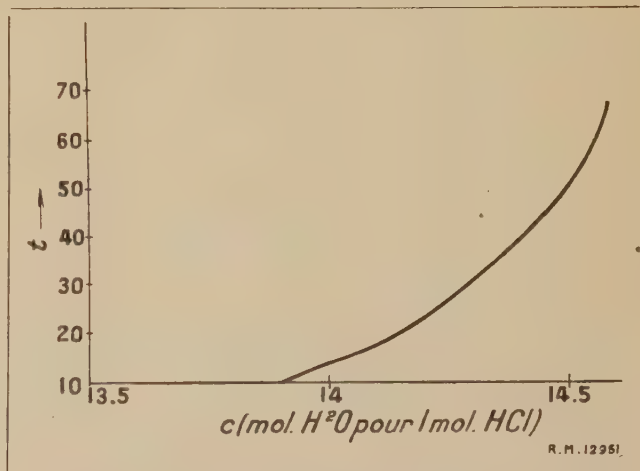


Fig. 56. — Courbe calculée  $c=f(t)$  pour la solution 4 N d'acide chlorhydrique.

$$\int_{10}^{68} \frac{dc}{dT} dT = c_{68} - c_{10} = 0,70$$

$$\frac{c_{68}}{c_{10}} = 1,053$$

Eilert a obtenu expérimentalement la valeur 1,077.

Les figures 55 et 56 représentent la courbe des valeurs de  $\frac{dc}{dT}$  et la courbe d'état stationnaire anisotherme.

### Solution aqueuse de Na Cl I,IIN.

Na Cl, 50 H<sup>2</sup>O.

Chaleurs de dilution à 20°.

Obtenues en partant des résultats de Richards et

Rowe (Journ. Am. Chem. Soc. 1921-43-770).

$$Q_{20^{\circ}} = -24,8 \text{ joules.}$$

*Variation de la chaleur de dilution avec la température.*

En utilisant les valeurs des chaleurs spécifiques données par Berthelot (Mécanique chimique, tome I) on obtient pour l'intervalle 19-52° :

$$Q = -24,8 + 1,25 (t - 20)$$

*Tensions de vapeur des solutions de NaCl.*

Je n'ai pu trouver que les tensions de vapeur entre 50 et 70° dans un travail de W. L. Badger et E. M. Baker (Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 1920-13-151). Pour extrapoler jusqu'à 10°, la formule d'Anathase Dupré (Théorie mécanique de la chaleur, page 97).

$$\log p = \frac{m}{T} + n \log T + z$$

a été employée, où p est la tension de vapeur, T la température absolue, m, n et z des constantes.

Pour HCl, 48 H<sup>2</sup>O on obtient :

$$\log p = -\frac{2165,5}{T} + 0,26269 \log T + 7,99266$$

Pour HCl, 52 H<sup>2</sup>O :

$$\log p = -\frac{2051,15}{T} + 1,09657 \log T + 5,54744$$

De ces expressions, on déduit finalement  $\frac{\partial p}{\partial c}$  pour chaque température.

Les données et résultats du calcul de  $\frac{dc}{dT}$  figurent dans le tableau suivant :

| t<br>degrés<br>centi-<br>grade | Q<br>(joules) | V<br>litres | T<br>absolue | $\frac{\partial p}{\partial c}$<br>m/m<br>de Hg | $\frac{dc}{dT}$ |
|--------------------------------|---------------|-------------|--------------|-------------------------------------------------|-----------------|
| 10                             | -37,3         | 1975        | 283          | 0,019                                           | 0,025           |
| 20                             | -24,8         | 1081        | 293          | 0,0217                                          | 0,027           |
| 30                             | -12,3         | 602,5       | 303          | 0,0252                                          | 0,020           |
| 40                             | 0,2           | 365,4       | 313          | 0,034                                           | 0,004           |
| 50                             | 12,7          | 223,6       | 323          | 0,06                                            | 0,022           |
| 60                             | 25,2          | 143,9       | 333          | 0,13                                            | 0,028           |
| 70                             | 37,7          | 95,0        | 343          | 0,187                                           | 0,047           |

Les figures 57 et 58 représentent la courbe des valeurs de  $\frac{dc}{dT}$  et la courbe d'état stationnaire anisotherme.

$$\int_{10^{\circ}}^{68^{\circ}} \frac{dc}{dT} dT = c_{68} - c_{10} = 1,28$$

et  $\frac{c_{68}}{c_{10}} = 1,026$

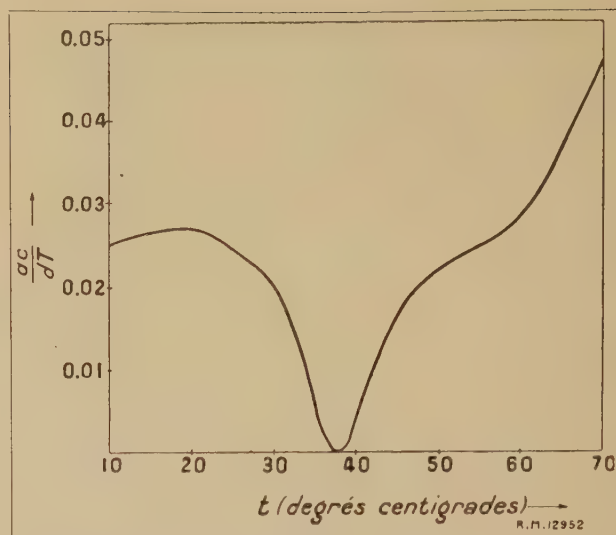


Fig. 57. — Variation de  $\frac{dc}{dT}$  en fonction de T pour la solution 1,11 N de NaCl.

Eilert a trouvé pour cette solution  $\frac{c_{68}}{c_{10}} = 1.049$ .

La différence est importante mais il faut bien remarquer que :

1° Les tensions de vapeur ont été déterminées au-dessous de 50° par une extrapolation à partir de données dont la précision n'est pas très grande.

2° Les valeurs des chaleurs de dilution sont obtenues à partir de chaleurs spécifiques moyennes dans l'intervalle 19-52°. Pour ne laisser aucun doute sur l'importance de cette cause d'erreur, on trou-

vera ci-dessous les valeurs de  $\frac{dc}{dT}$  à 70° calculées d'après les chaleurs spécifiques à 20° (Valeurs ob-

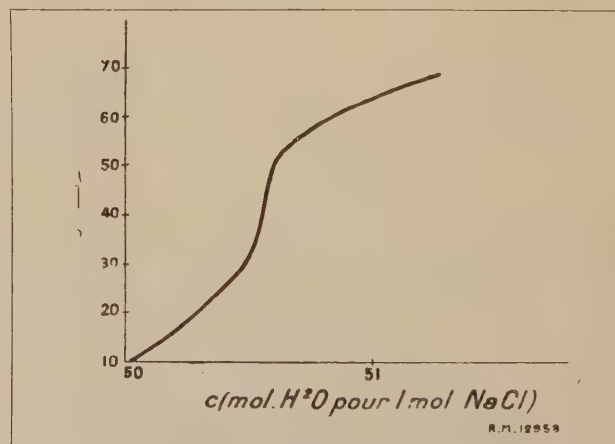


Fig. 58. — Courbe calculée  $c=f(t)$  pour la solution 1,11 N de NaCl.

tenues par Richards et Rowe) ce qui conduit pour la chaleur de dilution à 70° à la valeur  $Q_{70^\circ} = 15,2$

$\frac{dc}{dT}$  pour Na Cl, 50 H<sup>2</sup> O à 70° = 0,019.

Si l'on veut bien se reporter au tableau précédent, on verra qu'en utilisant les chaleurs spécifiques de Berthelot,

$$\frac{dc}{dT} \text{ à } 70^\circ = 0,049$$

Ces valeurs sont dans le rapport de 1 à 2,5. Il est donc probable que la connaissance exacte des chaleurs de dilution aux diverses températures conduirait à des résultats plus précis.

Nous résumons, dans le tableau ci-dessous, les valeurs obtenues expérimentalement et calculées d'après la théorie de Van't Hoff où la théorie est exposée ici.

|                  | Valeurs du rapport $\frac{c_{68}}{c_{40}}$ |           |                                        |
|------------------|--------------------------------------------|-----------|----------------------------------------|
|                  | Trouvées<br>par Eilert                     | Calculées | D'après la<br>théorie de<br>Van't Hoff |
| K Cl normale ..  | 1,057                                      | 1,086     | 1,18                                   |
| H Cl 4 N.....    | 1,077                                      | 1,053     | 1,18                                   |
| Na Cl 1,11 N.... | 1,049                                      | 1,026     | 1,18                                   |

## CHAPITRE IV

### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1° L'effet de différents gradients de température a été étudié sur les alliages de plomb et d'étain, en tubes verticaux, et j'ai montré que le plomb se concentrait toujours à la partie de température plus basse. Le réseau de courbes d'état stationnaire anisotherme a été tracé pour toute l'étendue du système plomb-étain entre les températures de 360 et 800°.

2° La différence d'effet d'un gradient de température en tube vertical et en tube horizontal, qui avait déjà été soupçonnée, a été mise en évidence dans mon étude :

a) En tube horizontal non rétreint, un chauffage de très longue durée n'amène pas de variations notables de concentration.

b) En tube rétreint, pour éviter les courants de convection, il se produit des variations de concentration. Ces variations sont, pour quelques alliages, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, sans que nous ayons pu déterminer la cause des divergences. Pour d'autres alliages, les résultats obtenus sont plus concordants; le plomb, contrairement à ce qui a lieu en tube vertical, se concentre dans la partie de température plus élevée.

3° Les différences de concentrations s'expriment bien, en fonction du temps, par une expression de la forme :

$$\Delta c = \Delta c_1 (1 - e^{-kt})$$

Cette expression convient non seulement à mes propres expériences, mais aussi à celles effectuées par Eilert sur des solutions aqueuses.

4° Les résultats qui précèdent permettent de chiffrer l'influence de l'effet Ludwig-Soret comme cause de ségrégation, au cours du refroidissement de moulages, dans des conditions normales. L'hétérogénéité qui peut en résulter est très faible. Ce n'est que dans des circonstances exceptionnelles que le phénomène se fera sentir, au moins pour les alliages de plomb et d'étain.

5° L'influence d'un gradient de température a été établi également pour quelques alliages liquides de cuivre et d'étain, d'étain et de cadmium, d'étain et de zinc. Pour ce dernier alliage, composé de métaux de densités très voisines, la partie supérieure plus chaude du tube vertical s'est enrichie en étain, composant le plus dense.

6° J'ai mis aussi en évidence l'effet d'une inégalité de température sur l'hétérogénéité de deux alliages solides : alliage de plomb et de thallium et alliage platine rhodium à 10 % de rhodium.

7° Pour établir une théorie de l'effet Ludwig-Soret, on peut admettre qu'une partie du phénomène est réversible et appliquer les lois de la thermodynamique. On exprime ainsi les variations de concentration en fonction de la chaleur de dilution et de la tension de vapeur d'un des composants. Cette théorie, qui n'est pas rigoureuse, explique que pour les solutions très diluées, le rapport des concentrations des parties chaude et froide tend vers 1 et non vers l'inverse du rapport des températures absolues de ces parties comme l'exige la théorie de Van't Hoff.

8° Mes expériences sur les alliages ne se prêtant pas au calcul, j'ai utilisé, pour vérifier la théorie, quelques déterminations du travail d'Eilert se rapportant à des solutions aqueuses pour lesquelles j'ai pu trouver les tensions de vapeur et les chaleurs de dilution. La concordance n'est pas parfaite, mais on peut la considérer comme assez bonne si l'on tient compte que la précision des données est faible et que le calcul exige des extrapolations incertaines. En tout cas, les résultats sont bien meilleurs qu'en utilisant la théorie de Van't Hoff.

9° La théorie établie n'indique pas de manière satisfaisante le sens du phénomène. En tube vertical, c'est presque toujours le constituant le plus dense qui se concentre dans l'extrémité inférieure de température plus basse.

DEUXIEME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE DISSOLUTION  
COMME MÉTHODE D'ÉTUDE DES ALLIAGES

---

Vu et approuvé :

Paris, le 23 Mai 1928,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
S. CHARLÉTY.





